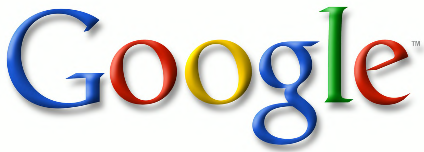


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

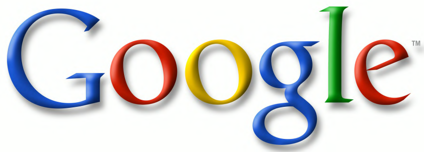
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

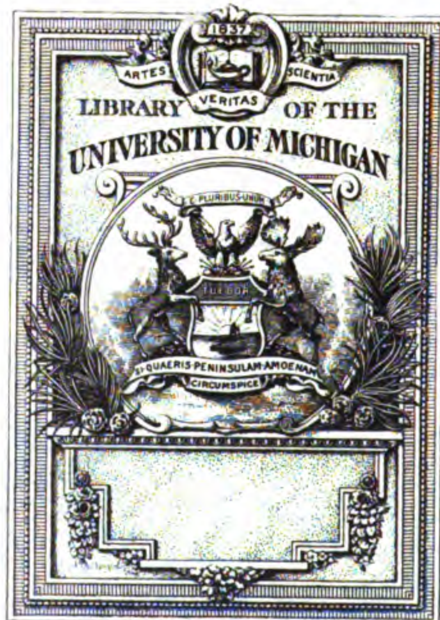
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

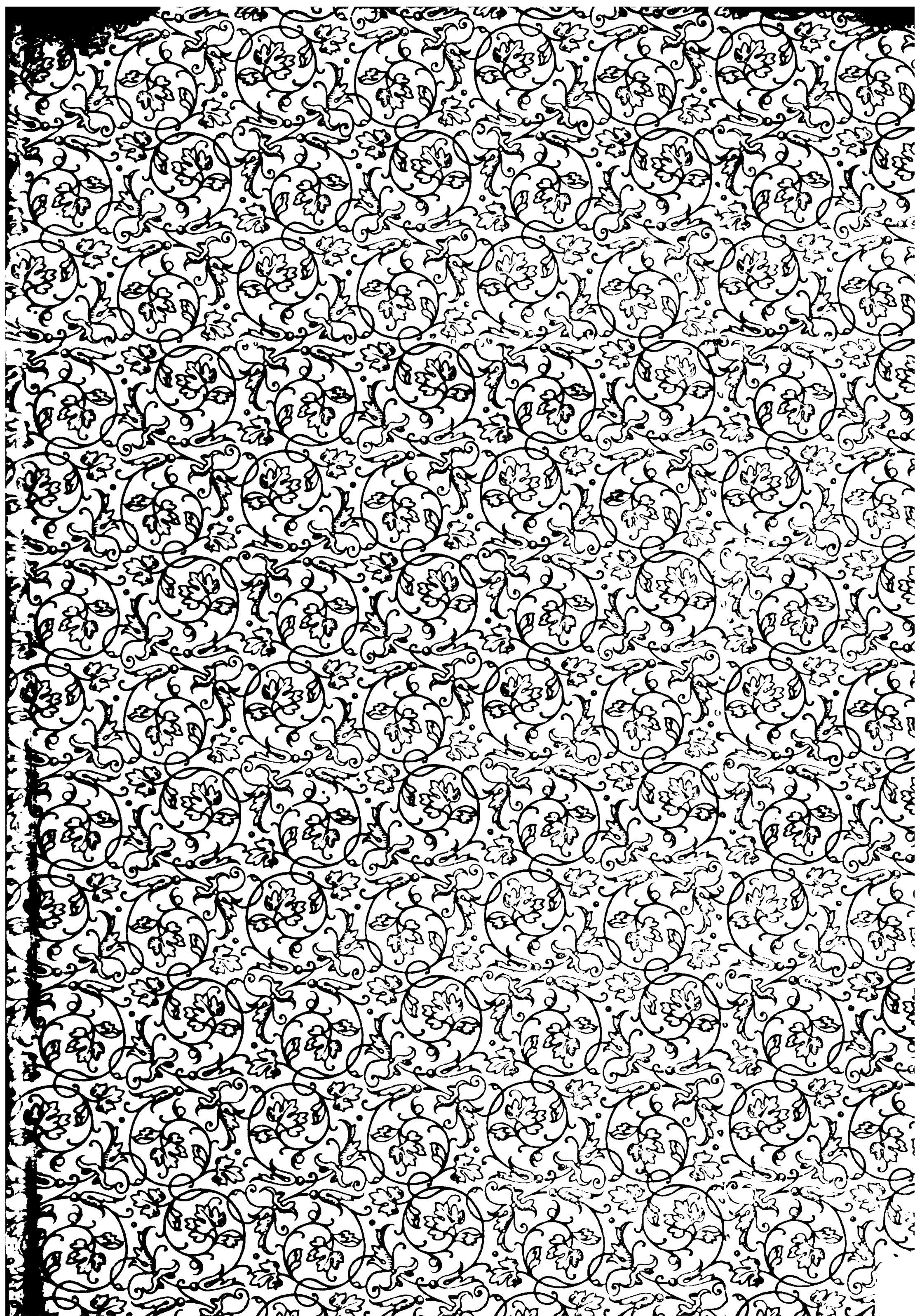
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Chem Lib
QD
1
J527

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Für 1899

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1904

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer und W. Kerp

Für 1899

Erster Theil

Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie mit Einschluss der Analyse anorganischer Körper und Register hierzu

---

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1904

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Inhaltsverzeichnis des ersten Teiles.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Allgemeines. Atomtheorie. Periodisches System.

Stöchiometrie der Gase. Kritischer Zustand.

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

Lösungen. Kryoskopie. Dissoziation.

Stöchiometrie fester Körper.

Feste Lösungen. Legierungen. Colloide.

Thermometrie und Thermochemie.

Lichtbrechung und Drehung.

Seite

Chemische Strahlenwirkungen.

Radioaktivität.

Seite

Elektrochemie. Leitfähigkeit.

Elektrochemie. Elektromotorische Kräfte.

Chemisches Gleichgewicht. Phasenregel.

Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkungsgesetz.

Anorganische Chemie.

Allgemeines. Komplexe Verbindungen.

Allgemeine analytische Methoden.

Destillation. Extraktion.

Filtrieren. Rühren. Verschiedene Apparate.

Vorlesungs- und Laboratoriumsversuche.

Metalloide.

Wasserstoff. Sauerstoff.

Wasser. Wasserstoffsuperoxyd.

Halogene.

Schwefel, Selen, Tellur.

Kohlenstoff.

Silicium. Titan.

Seite

Natrium. Lithium.

Kalium.

Rubidium. Cäsium. Thallium.

Beryllium. Magnesium.

Seite

Silber. Gold.

Platingruppe.

Autorenregister.

Sachregister.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Allgemeines. Atomtheorie. Periodisches System.

Ira Remsen. Anorganische Chemie. Nach der zweiten Auflage des Originalwerkes mit Einwilligung des Verfassers bearbeitet von Karl Seubert. Mit zwei Tafeln und 14 Textabbildungen, 8°, XIII und 786 Seiten. Tübingen 1899, H. Laupp. — Das Buch von Remsen war, als es zuerst in deutscher Bearbeitung herausgegeben wurde, allen denen sehr willkommen, die an der damals in Deutschland arg vernachlässigten anorganischen Chemie lebhafteres Interesse nahmen. Es hat sich auch als gutes Lehrbuch bewährt und verdankt seinen Erfolg nicht nur der wissenschaftlichen, sondern auch der pädagogischen Bedeutung des Verfassers. Auch die zweite deutsche Ausgabe wird vielen ein sicherer und angenehmer Führer in das Gebiet der anorganischen Chemie sein, besonders da sie von einem Manne veranstaltet ist, der selbst auf dem Gebiete anorganischer Forschung eine hervorragende Stellung einnimmt. Allerdings ist die Anzahl guter Lehrbücher der anorganischen Chemie inzwischen sehr gestiegen, so daß das Buch nicht mehr wie früher eine Zeitlang für das *einzige* empfehlenswerte Lehrbuch der anorganischen Chemie angesehen werden kann. Über den zweckmäßigsten Lehrgang in der Chemie sind ja die Ansichten noch keineswegs geklärt. Dem Referenten erscheint die Zurückführung der Grundtatsachen auf das in diesem Buche etwas vernachlässigte Volumengesetz theoretisch richtiger und didaktisch einfacher als die auf das Gesetz der multiplen Proportionen, wenn schon dieses allerdings nach der historischen Entwickelung der Grundlehren an erste Stelle gerückt werden müßte. Doch ist es für den Lehrerfolg in letzter Linie von geringer Bedeutung, in welcher Reihenfolge die Tatsachen vorgetragen, die Gesetze abgeleitet werden. Vorwegnahmen sind in keinem Falle zu vermeiden, und sie werden von dem Schüler meist weniger als störend

empfunden als von dem Lehrenden, da doch der Schüler, auch der akademische Schüler, einen dogmatischen Vortrag oft demjenigen vorzieht, in dem er zur eigenen Ableitung der Gesetze erzogen wird. Irreführend ist es vielleicht, wenn S. 209 die Avidität der Säuren nach der „in einer bestimmten Zeit“ gelösten Menge Calciumoxalat bestimmt wird, während es hier auf das Gleichgewicht und nicht auf die Auflösungsgeschwindigkeit ankommt. Auch kann es wohl nicht als allgemeines Kennzeichen der Dissoziationsvorgänge angesehen werden, daß sie langsam erfolgen (S. 210). Solche kleine Unebenheiten im Ausdruck können natürlich das günstige Urteil über das Buch nicht abschwächen. *Bdl.*

M. C. Schuyten. Anfangsgründe der Chemie (Beginselen der Scheikunde), 8°, 110 Seiten. Antwerpen 1899. — Das holländisch geschriebene Buch ist anscheinend für den Mittelschulunterricht bestimmt. Es beginnt mit einer Beschreibung der Elemente, der Darstellung von Gemischen und Verbindungen und gibt dann an der Hand einfacher Versuche, die vermutlich vom Schüler selbst angestellt werden sollen, eine Übersicht der einfachsten Reaktionen. Von chemischen Formeln und ihrer Verwendung zu stöchiometrischen Rechnungen wird zeitig Gebrauch gemacht. Gasvolumetrische Angaben fehlen; auch kann an der Hand von Formeln, wie $CO + O = CO_2$, natürlich nicht auf die Volumenverhältnisse geschlossen werden. Die Atom- und Molekulartheorie sind nicht erwähnt; die Atomgewichte sind als Verbindungsgewichte angeführt. Als das lange gesuchte Ideal des atomlosen Chemievortrages kann das Buch aber doch nicht angesehen werden, weil es die Formeln der Verbindungen als gegeben hinstellt, ohne auf die wichtigste Grundtatsache, das Volumengesetz oder das Gesetz der multiplen Proportionalen, welches erst die Aufstellung der Formeln ermöglicht, hinzuweisen. Der Verfasser will seine Schüler zum Denken erziehen; er wird aber wohl nicht erwarten, daß sie die Grundgesetze selbst aus den Formeln ableiten, was, auch wenn es praktisch zu erreichen wäre, nicht für besonders rationell angesehen werden könnte. *Bdl.*

Ernst Beckmann und Theodor Paul. Das neubegründete Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität Leipzig. Mit acht in den Text gedruckten Figuren und einer Grundrißtafel. 8°, VIII und 62 Seiten. Berlin 1899, Julius Springer. Preis 2 Mark. — Die angewandte Chemie, die an den Universitäten, abgesehen von Berlin, durch Ordinariate und besondere Institute nicht vertreten war, hat in Leipzig ein besonderes Laboratorium erhalten, zu dessen Leiter Beckmann ernannt wurde.

Beckmann gibt in der hier mitgeteilten Eröffnungsrede einen Überblick über die Bedeutung der chemischen Forschung für die chemische Industrie und über die besonderen Aufgaben des Institutes. In den folgenden Beschreibungen der Institutseinrichtungen sind manche sinnreiche Neuerungen erläutert, die auch an anderen Orten sich vorteilhaft bewähren werden. Beckmann hat ja namentlich bei der Ausgestaltung der Methoden der Molekulargewichtsbestimmung an Lösungen ein großes Talent zur Ersinnung praktischer Apparate gezeigt; dieses Talent hat sich auch bei der Einrichtung des neuen Institutes gut bewährt. Es wird deshalb das Heft allen, die ein Laboratorium einzurichten oder zu verwalten haben, sehr wertvolle Fingerzeige geben. *Bdl.*

Wilhelm Bersch. Die moderne Chemie. Eine Schilderung der chemischen Großindustrie. Mit 34 Kartonvollbildern, 28 Vollbildern und 668 Abbildungen im Text. Groß-8°, VIII und 952 Seiten. Wien, Pest und Leipzig 1900, A. Hartlebens Verlag. Preis 15 Mark. — Der Referent ist diesem Buche gegenüber in der seltenen Lage, es einem größeren Leserkreise angelegentlich empfehlen zu müssen, als der ist, für den es der Verfasser ursprünglich bestimmt hat. Das Buch sollte nach Ansicht des Verfassers nur dazu dienen, einem größeren, der Chemie ferner stehenden Publikum ein Bild der wirtschaftlichen Bedeutung der Chemie zu geben und den Laien in die Arbeitsweisen der chemischen Technik einzuführen. Diesem Zwecke entspricht der populäre Ton der Darstellung, die chemische Kenntnisse nicht voraussetzt und von der Aufstellung von Reaktionsgleichungen völlig absieht. Auch die große Anzahl der Abbildungen war wohl nur dem Buche beigegeben worden, um es dem Laien schmackhafter zu machen und es unter den üblichen Weihnachts- und Konfirmationsgeschenken für die reifere Jugend einen Platz finden zu lassen. Die Zeichnungen sind aber so ausgezeichnet gewählt, sie sind zum großen Teil der wirklichen Praxis und nicht etwa älteren Werken entnommen, daß schon hierdurch das Buch auch für den Chemiker sehr instruktiv wird. Die Notwendigkeit, die Zeichnungen zu erläutern, zwingt den Verfasser, im Text die Einzelheiten der chemisch-technischen Vorgänge klar zu beschreiben. Wahrscheinlich hierdurch ist das Werk ohne Wissen und Willen des Verfassers über seine ursprüngliche Anlage hinausgewachsen, so daß es, ohne für seinen eigentlichen Zweck, die Popularisierung, unbrauchbar zu werden, auch dem Chemiker, dem studierenden wie dem ausübenden, von größtem Nutzen sein kann, besonders da ja auch der studierende Chemiker, wenigstens der Universitäten, der

chemischen Technik meist als vollkommener Laie gegenübersteht. Behandelt wird in dem Buche die gesamte organische und anorganische chemische Industrie, einschließlich der Metallurgie, der Gärungsgewerbe und der Nahrungsmittelbereitung. *Bdl.*

Paul Heyne. Wörterbuch der Elektrotechnik und Chemie. Drei Bände. Deutsch-englisch-spanisch, englisch-spanisch-deutsch und spanisch-deutsch-englisch. 8°, VIII und 196 Seiten; VIII und 209 Seiten; VIII und 218 Seiten. Dresden 1898 und 1899, Gerhard Kühtmann. Preis jeden Bandes gebunden 4 Mark 80 Pf. — Die drei sehr gut ausgestatteten Wörterbücher, von denen jedes dreisprachig ist, werden oft auch dem Chemiker gute Dienste leisten und können empfohlen werden. Allerdings scheint es, daß der Verfasser der Chemie etwas ferner steht als der Elektrotechnik, da er manche Worte aus der chemischen und chemisch-technischen Literatur vermissen läßt und bei anderen veraltete Wendungen anführt. Aus dem Hüttenwesen fehlen unter anderem Übersetzungen der recht häufig vorkommenden, allerdings zum Teil schwer ganz entsprechend wiederzugebenden Wörter „tailings“, „refractory ore“, „torta“, „Schwarzkupfer“, „Kupferstein“. Niob oder Niobium, aber nicht Niobum heißt das Element. Schwefelsaures Cadmiumoxyd ist an sich veraltet; es müßte wenigstens daneben Cadmiumsulfat angeführt sein. Keinesfalls ist „sulphide of cadmium“ die richtige Übersetzung. Was „Kupfersulfuret“ ist, wird dem heutigen Chemiker meist unbekannt sein. Ebenso ist der Ausdruck „Hydrothionsäure“ und seine Übersetzung „protosulphide of hydrogen“ für Schwefelwasserstoff wenig verbreitet. Bis das Technolexikon herausgegeben wird, werden aber die drei Wörterbücher eine oft empfundene Lücke ausfüllen. *Bdl.*

H. Carrington Bolton und William P. Cutler. Die Klassifikation der Chemie, vorgeschlagen von der Kommission für den internationalen Katalog der wissenschaftlichen Literatur [1]). — Die Kommission für den internationalen Katalog der wissenschaftlichen Literatur hat sich entschieden, die Katalogisierung der chemischen Arbeiten nach dem Plan eines Wörterbuchs vorzunehmen, so daß die Schlagworte alphabetisch geordnet sind. Nach dem Verfasser wäre auch der Gesichtspunkt verwendbar gewesen, daß man willkürlich Symbole gewählt hätte, von denen jedes ein bestimmtes Gebiet bezeichnet. *Op.*

A. Ladenburg. Die Entwickelung der Chemie in den letzten 20 Jahren [2]). — Verfasser gibt eine Übersicht über die Ent-

[1]) Chem. News 80, 1—3. — [2]) Daselbst, S. 197—198, 227—229, 235—236.

wickelung der physikalischen, anorganischen und organischen Chemie in den letzten 20 Jahren. *Op.*

Wilder D. Bancroft. Die Beziehungen der physikalischen Chemie zur technischen Chemie[1]). — Verfasser weist auf die Bedeutung hin, die die physikalische Chemie für die Technik besitzt, und zeigt dies an der Hand praktischer Beispiele. Der Vergleich der chemischen Industrie von England und Deutschland ergibt, daß der beste Weg, technische Chemie zu lehren, der ist, daß man wissenschaftliche Chemie lehrt. Eine gute Ausbildung in physikalischer Chemie ist die beste Vorbereitung für den technischen Chemiker. *Op.*

Clemens Winkler. Die relative Seltenheit der Elemente mit Bezug auf deren technische Verwendung[2]). — In diesem Vortrage zeigt Verfasser, wie, sobald das Vorkommen eines Elementes nach dem Maßstabe seiner Beschaffbarkeit für den menschlichen Bedarf gemessen wird, der Begriff der „Seltenheit" in die Ferne rückt. Wenn die Technik ein Element braucht, pflegt sie es auch zu finden. *Op.*

J. Berendes. Die Namen der Elemente[3]). — Der Verfasser erklärt etymologisch die Namen der Elemente. *Op.*

F. Wald. Was ist ein chemisches Individuum?[4]) — Tammann hat gelegentlich[5]) es als allgemeine Meinung hingestellt, daß die Homogenität einer Phase genüge, sie als chemisches Individuum zu charakterisieren. Wenn auch Tammann nur an feste Stoffe gedacht haben mag, so genügt doch schon der Hinweis auf die isomorphen Mischungen, um den Fehler einer solchen Definition des Begriffs eines chemischen Individuums zu zeigen. Ein chemisches Individuum ist eine Phase, welche in einem Phasensystem mit wenigstens einer unabhängigen Variation entstanden ist und bei allen mit dem Bestande des Phasensystems verträglichen Variationen merklich konstante Zusammensetzung hat. *Bdl.*

H. Debus. Die Genesis von Daltons Atomtheorie. III[6]). — Im Anschluß an zwei frühere[7]) Abhandlungen wendet sich Verfasser gegen die Ansicht von Roscoe und Harden, nach denen Dalton das Multiplengesetz aus der Atomtheorie abgeleitet hat und kritisiert einige Inkorrektheiten, mit der Kahlbaum die Schrift von Roscoe und Harden übersetzt hat. *Op.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1101—1107. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 93—98. — [3]) Chemikerzeit. 23, 103—104. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 13—16. — [5]) JB. f. 1898, S. 96. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 266—298. — [7]) Daselbst 20, 359 u. 24, 325; JB. f. 1897, S. 5.

G. W. A. Kahlbaum. Bemerkung wider Herrn Heinrich Debus [1]). — Verfasser weist den Vorwurf von Debus, falsch übersetzt zu haben, zurück. *Op.*

H. Debus. Erwiderung an Herrn Professor Kahlbaum [2]). — Die Arbeit ist rein polemischer Natur. *Op.*

F. P. Venable. Die Natur der Valenz [3]). — Die theoretischen Spekulationen des Verfassers lassen sich in einem kurzen Referat nicht wiedergeben. *Op.*

Louis Henry. Stas und die Gesetze der Atomgewichte [4]). — Die Abhandlung enthält eine Würdigung von Stas' Arbeiten über die Atomgewichte. *Op.*

F. W. Clarke. Das vorgeschlagene internationale Komitee für Atomgewichte [5]). — Verfasser berichtet, daß ein internationales Komitee zur Festsetzung der Atomgewichte gebildet wurde, und setzt dessen Ziele und Aufgaben auseinander. *Op.*

W. A. Tilden. Atomgewichte [6]). — Verfasser erläutert den Wert, den eine genaue Festsetzung der Atomgewichte durch eine internationale Kommission für Theorie und Praxis besitzt und hebt die Gründe hervor, die für O = 16 als Basis sprechen. *Op.*

W. Fresenius. Die Atomgewichtstabelle auf der Grundlage O = 16 [7]). — Nach einer historischen Einleitung, in der die Vorschläge, die von verschiedenen Forschern für die Grundlage der Atomgewichte gemacht wurden, besprochen wird, setzt Verfasser die Vorteile der von Landolt, Ostwald und Seubert ausgearbeiteten Atomgewichtstabelle auseinander. *Op.*

H. Erdmann. Zur Atomgewichtseinheit für praktisch-analytische Rechnungen [8]). — Verfasser macht darauf aufmerksam, daß bereits Stas ein entschiedener Anhänger der Wasserstoffeinheit war. Diese Einheit gewährt beim Unterricht große Vorteile und ist für die Technik besonders angenehm, weil die Benutzung umständlicher Tabellen für die Vielfachen des Wasserstoffs unnötig ist und weil sie für die in der Technik häufig zur Wägung kommenden Elemente Silber und Jod, welche die Grundlage so vieler maßanalytischer und gewichtsanalytischer Bestimmungen bilden, ganze Zahlen liefert. *Op.*

W. Fresenius. Zur Atomgewichtseinheit für praktisch analytische Zwecke [9]). — Fresenius widerspricht der Ansicht von

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 700—704. — [2]) Daselbst 30, 556—562. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 192—200, 220—231. — [4]) Belg. Acad. Bull. 1899, S. 497, 815—845. — [5]) Chem. News 80, 142—143. — [6]) Daselbst, S. 143—144. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 361—365. — [8]) Daselbst, S. 424—426, 570. — [9]) Daselbst, S. 570—571.

Erdmann, daß Stas ein Anhänger der Wasserstoffeinheit gewesen sei und weist auf die Gründe hin, die nach Ostwald, Landolt und Seubert für die Grundlage O = 16 sprechen und die Erdmann nicht widerlegt hat. — Erdmann entgegnet in seiner Erwiderung, daß Landolt und Seubert sich in einer Weise ausgesprochen haben, aus denen hervorgehe, daß beide im Grunde Anhänger der Daltonschen Einheit seien. Weiter macht er darauf aufmerksam, daß Stas alle Zahlen zunächst auf Silber bezogen habe, das den Wasserstoff in seinen Verbindungen zu ersetzen vermag und daher leicht auf den Wasserstoff bezogen werden kann. *Op.*

Kubierschky. Zur Frage der Atomgewichtseinheit [1]. — Als Vetreter der Technik empfiehlt Verfasser dringend die Annahme der Atomgewichtstabelle auf der Grundlage O = 16. *Op.*

A. Piccini. Das periodische System der Elemente von Mendelejeff und die neuen Bestandteile der atmosphärischen Luft [2]. — Verfasser bespricht die verschiedenen Vorschläge, die gemacht wurden, um den neu entdeckten Elementen, deren elementare Natur ihm noch nicht genügend sicher gestellt ist, im periodischen System einen passenden Platz anzuweisen. Es zeigt sich, daß diese Elemente zum Teil nur gewaltsam im periodischen System unterzubringen sind. Verfasser weist demgegenüber darauf hin, daß Mendelejeff die Elemente in seinem periodischen System nach ihren chemischen Eigenschaften und Affinitäten geordnet hat. Da nun diese Elemente keine chemischen Verwandtschaften besitzen, so ist es nach seiner Ansicht zwecklos, sie in das periodische System einzureihen. Wenn man die neuen Elemente ohne chemische Affinitäten in ein periodisches System bringen will, so wird es nötig sein, zu anderen Klassifikationsbegriffen zu greifen und ein anderes System vorzuschlagen, in welchem die chemischen Eigenschaften nicht berücksichtigt werden und welches vollkommen auf die physikalischen Eigenschaften und auf die Atomgewichtsgrößen der Elemente gegründet ist. *Op.*

Bohuslav Brauner. Über die Gase des Argon-Helium-Typus und das periodische System [3]. — Schuster hat gezeigt, daß das Spektrum des Metargons mit dem sogenannten Swanschen Spektrum des Kohlenstoffs identisch ist. Danach ist das Metargon eine Kohlenstoffverbindung. Da für alle Gase des Argon-Helium-Typus

---

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 644—653, 653—654. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 19, 295—305; Gazz. chim. ital. 29, I, 169—176. — [3] Ber. 32, 712.

der Wert des Laplaceschen Faktors der spezifischen Wärmen 1,66 beträgt und Metargon diesen Wert ebenfalls besitzt, so folgt daraus, daß nicht alle Gase, welche den Laplaceschen Faktor 1,66 besitzen, einatomig sind. Gegen die Einatomigkeit der von Ramsay entdeckten Elemente spricht auch der Umstand, daß sie nicht fähig sind, sich mit anderen Elementen zu verbinden, während sonst die einatomigen Elemente sich durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Die neuentdeckten Elemente sind nach dem Verfasser inaktive Verbindungen (oder allotrope Modifikationen) neuer Art. Zum Schluß bespricht Verfasser im Anschluß an die Arbeit von Piccini die Unmöglichkeit, die Körper — selbst wenn sie Elemente wären — in das periodische System einzureihen. *Op.*

Jas. Lewis Howe. Die Stellung der neuen Bestandteile der Luft im periodischen System [1]). — Wiewohl Argon ein größeres Atomgewicht als Kalium besitzt und also zwischen Kalium und Calcium gestellt werden müßte, kann man es doch vor Kalium in die achte Gruppe des Systems einreihen und zwar mit demselben Rechte, wie man Kobalt und Tellur im Widerspruch zu ihren Atomgewichten im System untergebracht hat. In die achte Gruppe gehören nach dem Verfasser auch die anderen neuentdeckten Bestandteile der Atmosphäre, nämlich Helium, Neon, Krypton, Metargon und Xenon. *Op.*

A. Wertheimer. Die Periodizität des Schmelz- und Siedepunkts [2]). — Dem Gesetze von Dulong und Petit folgen Kohle, Bor und Silicium nur dann, wenn man die spezifische Wärme bei Temperaturen bestimmt, die gleichweit vom Schmelzpunkt liegen. Analog darf man bei Vergleich von Schmelz- und Siedepunkt der verschiedenen Elemente nicht diese direkt vergleichen. Verfasser vergleicht die Differenz von Schmelz- und Siedepunkt miteinander und findet so bei verschiedenen Elementen eine bemerkenswerte Periodizität, wie der Vergleich von Paaren von Elementen von analoger Stellung ergibt.

	Na : K	Cd : H	Sn : Pb
Differenz von Schmelz- und Siedepunkt	722° 636°	444° 369°	1296° 1195°
Verhältnis derselben	1 : 0,881	1 : 0,831	1 : 0,922
Atomgewichte	23 39	118 200	119 206
Verhältnis derselben	1 : 1,7	1 : 1,7	1 : 1,7

Op.

[1]) Chem. News 80, 74—76. — [2]) Daselbst, S. 265—266.

Thomas Bayley. Beziehungen zwischen den Atomgewichten und den physikalischen Eigenschaften der Elemente [1]. — Das Produkt aus dem absoluten Schmelzpunkt und dem linearen Ausdehnungskoeffizienten ist für gewisse Elemente eine Konstante. Cd = 0,0197, Zn = 0,0205, Cu = 0,022, Sn = 0,020, Pd = 0,021, Ir = 0,0193, Pt = 0,018, Bi = 0,0216, Au = 0,0146. Ebenso findet man, wenn man den Wert für $\frac{\text{Spezifische Wärme . Schmelzpunkt}}{\text{Atomgewicht}}$ für verschiedene Elemente der gleichen Reihe des periodischen Systems berechnet, einfache Verhältnisse. *Op.*

H. du Bois und Otto Liebknecht. Molekulare Suszeptibilität der Salze der seltenen Erden [2]. — Verfasser haben die molekulare Suszeptibilität der Chloride einer Anzahl seltener Erden nach der Methode der unmagnetischen Lösungen [3] bestimmt. Aus der Tabelle ergibt sich der starke Paramagnetismus der untersuchten seltenen Erden Yttrium, Cerium, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Erbium und Ytterbium, und zwar steigt er allmählich von Yttrium bis zu den sehr hohen Zahlen für Gadolinium und Erbium und fällt dann jäh auf das Ytterbium ab. *Op.*

Stefan Meyer. Über die magnetischen Eigenschaften der Elemente [4]. — Verfasser hat die Magnetisierungszahlen mit Hilfe einer eisenfreien Wage bestimmt und zwar auf Quecksilber als Einheit bezogen. Aus den in Tabellen niedergelegten Resultaten sei erwähnt, daß Cäsium, Kohle und Zirkon diamagnetisch sind, und zwar die beiden letzteren in höherem Maße, als man bis jetzt angenommen hat. Ebenso ist Cadmium als diamagnetisch anzusehen. *Op.*

Stefan Meyer. Magnetisierungszahlen anorganischer Verbindungen [5]. — Verfasser hat an einer großen Anzahl anorganischer Verbindungen, in erster Linie Oxyde, Sulfide und Halogenverbindungen mittels der Wage die Magnetisierungszahlen bestimmt, wobei, wie bei einer früheren Arbeit, Quecksilber als Bezugsubstanz diente. Aus der Zusammenstellung der erhaltenen Resultate zieht Verfasser folgende allgemeine Schlüsse: 1. Die Verbindung aus zwei diamagnetischen Elementen ist immer diamagnetisch. Etwaige Abweichungen von diesem Gesetze lassen sich auf Verunreinigungen zurückführen (bei Kupferverbindungen

[1]) Chem. News **80**, 282. — [2]) Ber. **32**, 3344—3348. — [3]) Wied. Ann. **35**, 167; **65**, 38. — [4]) Ann. Phys. **68**, 325—334; Monatsh. Chem. **20**, 369—382. — [5]) Ann. Phys. **69**, 236—263; Monatsh. Chem. **20**, 737—834.

meist auf Nickel). Die Verbindung zweier paramagnetischer Komponenten ist in der Regel gleichfalls paramagnetisch. Bei schwach magnetischen Elementen kann hier jedoch auch Diamagnetisierung entstehen. 2. Außer den Gruppen Cr, Mn, Fe, Co, Ni gibt es noch eine Reihe von stark magnetischen Elementen, und zwar La, Ce, Pr, Nd, Yb, Sa, Gd, Er, in aufsteigender Folge stärker werdend. In analogen Verbindungen sind die letztgenannten Elemente, von Praseodym angefangen, ebenso stark, oder sogar stärker magnetisch als diejenigen der ersten Gruppe. 3. Polonium und Radium sind paramagnetisch. 4. Der Molekularmagnetismus der paramagnetischen Verbindungen ist kleiner als die Summe der Atommagnetismen der Bestandteile. Die diamagnetischen Substanzen scheinen sich dagegen in erster Annäherung additiv zu erhalten. Diese Gesetzmäßigkeiten sind besonders bei den Halogenen scharf hervortretend, indem die Magnetisierungszahl bei dem gleichen Metall mit dem Atomgewicht der Halogene, für das gleiche Halogen mit dem Atomgewicht des Metalls wächst. 5. Oxydation scheint ganz allgemein die Magnetisierungszahl herabzudrücken, und zwar soweit, daß paramagnetische Metalle diamagnetische Oxyde liefern können. Je mehr Einheiten Sauerstoff auf ein Metall kommen, desto mehr wird der Wert vermindert. 6. Kristallwasser erhöht den Diamagnetismus um weniger als den vollen Betrag, der dem freien Wasser zukommt. 7. Mit Ausnahme von Fe_2O_3 ist die Magnetisierungszahl von der Feldstärke unabhängig. 8. In der Kurve Atomvolumen—Atomgewicht entsprechen die Stellen großen Atomvolumens diamagnetischem Verhalten.

Op.

Stöchiometrie der Gase. Kritischer Zustand.

Rose-Innes. Über den Wert des absoluten Nullpunktes[1]. — Die von Lord Kelvin aus den Versuchen mit verschiedenen Gasen berechneten Werte für den absoluten Nullpunkt differieren um fast 1°. Der Verfasser stellt auf Grund des Joule-Thomsonschen Versuchs eine Formel auf und rechnet mit Regnaultschen Versuchsdaten für die Ausdehnung unter konstantem Druck; er gelangt zu denselben Werten wie Lord Kelvin. Aus der Ausdehnung des Wasserstoffs ergibt sich nach Chappuis direkt — 273,034°; korrigiert man bezüglich der sehr geringen —-Abweichung vom Gasgesetz, so folgt — 273,19°, während Lord Kelvin

[1]) Chem. News 79, 285—286.

aus Versuchen mit Luft bei konstantem Druck — 273,14° abgeleitet hat. Die Korrektur ist bei der Ausdehnung unter konstantem Druck leicht anzubringen, bei der Ausdehnung bei konstantem Volumen, die bequemer zu bestimmen ist, ist die Korrektur unsicher. *W. A. R.*

L. W. Winkler. Methode zur Bestimmung der Dampfdichte [1]. — Verfasser bestimmt nacheinander das Gewicht desselben Gefäßes mit Luft, mit dem zu untersuchenden Dampf und mit einem Gas oder Dampf von bekannter Dichte bei derselben Temperatur gefüllt. Zur Füllung bei derselben Temperatur wird ein einfaches Dampfbad beschrieben. Das dünnwandige Gefäß faßt etwa 100 ccm und wird mit einer aufgeschliffenen Glaskappe geschlossen. Sei a die Differenz zwischen dem mit Luft und mit dem bekannten Gase gefüllten Ballon, b die Differenz zwischen dem mit dem unbekannten Dampf und Luft gefüllten, d die Dichte des Vergleichsgases, auf Luft bezogen, so ist D_1 die auf Luft bezogene Dichte des zu untersuchenden Dampfes, $\frac{b\,(d-1)}{a} + 1$. Verfasser findet für die Dichte des Äthyläthers bei 100° im Mittel 2,642 statt 2,562 (Vergleichsgas Kohlendioxyd), für Wasserdampf bei 310° 0,612 statt 0,623 (Vergleichsgas Kohlendioxyd), für Chloroform 4,127 statt 4,128 (Vergleichsdampf Äthyläther). *W. A. R.*

Otto Bleier und Leopold Kohn. Über ein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigen Drucken [2]. — I. Der Apparat hat die Form eines Victor Meyerschen, nur ist das Gasentwickelungsrohr mit einem Differentialmanometer verbunden, in dessen der Birne zunächst gelegenem Schenkel das Quecksilber stets auf den gleichen Stand eingestellt wird, so daß das Volumen des Apparats konstant bleibt. Bleibt auch die Temperatur jedes einzelnen Apparatenteils konstant, so bringen äquimolekulare Mengen verschiedener Substanzen die gleiche Druckerhöhung hervor. Der Gasentwickelungsapparat ist mit Hilfe eines T-Stückes mit Hahn mit einer Luftpumpe zu verbinden. Sei c die „Konstante“ des Apparates für die Versuchstemperatur, d. h. die Druckveränderung, die ein Milligrammmolekül jeder Substanz in dem Apparat bei der betreffenden Temperatur hervorbringt, q die abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz und die durch ihr Verdampfen hervorgebrachte Druckänderung, so ist ihr Molekulargewicht $m = \frac{q}{p}\,c$. Niedrig siedende

---

[1] Chemikerzeit. 23, 627. — [2] Monatsh. Chem. 20, 505—538, 909—925; Wien. Akad. Ber. 108, IIb, 239—272, 619—635.

Substanzen werden in kleinen Flaschen mit eingeriebenem Stopfen, höher siedende in offenen Fläschchen eingeführt. Die „Konstanten" sind nur vom Volumen des Apparates, sowie von der Temperatur abhängig; es ist daher praktisch, allen Apparaten dasselbe Volumen zu geben. Die „Konstanten" können aus Volumen und Temperatur berechnet und durch Aichen mit einer bekannten Substanz oder durch Hineinlassen eines gemessenen Gasvolumens empirisch bestimmt werden. Die Verfasser erhalten nach beiden Methoden ausreichend stimmende Werte. Die Methode besitzt etwa die Genauigkeit der Hofmannschen (etwa 1 Proz.), ist aber weit bequemer und innerhalb weiterer Temperatur- und Druckgrenzen anwendbar; zum Studium von Dissoziation und Assoziation bei verschiedenen Drucken und Temperaturen ist sie sehr geeignet. Man kann Substanzen 80 bis 90° unter ihrem Siedepunkt untersuchen. II. Die Genauigkeit der Ablesungen läßt sich steigern, wenn man Paraffinöl als Manometerflüssigkeit verwendet. Zu dem Zweck wird das Differentialmanometer etwas in seiner Konstruktion geändert. Die oberen Teile der beiden Röhren kommunizieren beim Evakuieren des Apparates miteinander; die Verbindung wird beim Einbringen der Substanz durch Schließen eines Hahnes aufgehoben. Der dem Verdampfungsapparat abgewendete Schenkel kann außerdem mit einem Vakuumreservoir kommunizieren. Mit dem verbesserten Apparat — Auspumpen mittels einer Quecksilberluftpumpe und Anwendung des neuen Manometers — können die Verfasser Dampfdichten einer Substanz 150 bis 210° unter ihrem atmosphärischen Siedepunkt bestimmen. Am Schlusse beider Arbeiten finden sich zahlreiche Resultate tabellarisch zusammengestellt. *W. A. R.*

Daniel Berthelot. Über den Ausdehnungskoeffizienten, der für den vollkommenen Gaszustand charakteristisch ist[1]). — Sei γ der Ausdehnungskoeffizient eines vollkommenen Gases, also $1/\gamma$ der absolute Nullpunkt, α der Ausdehnungskoeffizient eines Gases bei höheren Drucken, β der Spannungskoeffizient bei konstantem Volumen. Während man $1/\gamma$ früher zu 273 annahm, sind in der letzten Zeit höhere Werte, bis zu 274,5, vorgeschlagen worden. Nach Regnault nimmt α für alle Gase, außer Wasserstoff, mit fallendem Druck ab. Nach Amagat ist für Wasserstoff $d\alpha/dp$ zwischen 1 und 250 Atm. und 0 und 100° — 0,0000017. Extrapoliert man den von Regnault für 1 Atm. gefundenen Wert von α, so erhält man $\gamma = 0{,}0036630$ ($= 1/273{,}00$). Chappuis

[1]) Compt. rend. 128, 498—500.

hat für Wasserstoff unter 1 m Anfangsdruck β zwischen 0 und 100° zu 0,00366254 gefunden. Aus Amagats Diagrammen folgt daraus bei demselben Druck für α 0,0036595, für Atmosphärendruck 0,0036602 und γ = 0,0036625 (= 1/273,04). Der Wert 273° ist also auf 0,1° genau. Da für Wasserstoff $\gamma > \alpha$ ist, nehmen die Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen Gesetz oberhalb 0° mit steigender Temperatur ab, und das Gas wird stärker kompressibel. Dieser theoretisch abgeleitete Schluß wird durch Messungen von Amagat bestätigt. Die Abweichung, die Wasserstoff vom Gasgesetz zeigt, sind in tiefen Temperaturen positiv wie für die anderen Gase, sie gehen durch Null, werden negativ, gehen durch ein Maximum und werden mit steigender Temperatur wieder zu Null. Die anderen Gase müssen dasselbe Verhalten zeigen, nur bei anderen Temperaturen. Auch Joule und Thomson haben aus ihren Versuchen eine Veränderlichkeit von α mit dem Druck und eine Veränderlichkeit der Abweichungen vom Gasgesetz mit der Temperatur ableiten können, wie Amagat sie später konstatiert hat. *W. A. R.*

Daniel Berthelot und Paul Sacerdote. Über die Mischung von Gasen und die Kompressibilität von Gasgemischen[1]. — Sei A_1^2 die Abweichung, welche ein Gas zwischen 1 und 2 Atmosphären Druck vom Gasgesetz zeigt $[P_1 V_1 : P_2 V_2 - 1 = A(P_2 - P_1)]$, so ergibt sich dieser Wert für ein Gasgemisch aus den Werten der reinen Gase. Für ein Gemisch gleicher Teile Kohlen- und Schwefligsäureanhydrid finden die Verfasser bei 16° $A_1^2 = 143 \times 10^{-6}$, während sich nach der Mischungsregel 168×10^{-6} berechnet. Für Luft ist $A_1^2 = 5 \times 10^{-6}$; der Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem berechneten 4×10^{-6} überein. Für ein Gemenge gleicher Volumteile Wasserstoff und Sauerstoff ergibt sich bei 16° $A_1^2 = -2 \times 10^{-6}$, während sich 0 berechnet. Also stets ist das Gemenge weniger kompressibel, als sich nach der Zusammensetzung erwarten ließ. Bei der Mischung von gleichen Teilen Wasserstoff und Sauerstoff bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur zeigt sich ein Überdruck von etwa 0,2 mm; ein ähnlicher Überdruck ist bei CO_2, SO_2 und CO_2, N_2O-Gemengen beobachtet worden. *W. A. R.*

Daniel Berthelot. Über den Druckzuwachs bei der Mischung zweier Gase und die Kompressibilität des Gemisches[2]. — Der Verfasser hat einen Kreisprozeß erdacht, um die kleine Druckvermehrung zu berechnen, die bei der Mischung zweier Gase auftritt, wenn Volumen und Temperatur konstant gehalten werden.

---

[1]) Compt. rend. 128, 820—822. — [2]) Daselbst, S. 1159—1160.

Er leitet den Prozeß so, daß sich die Gase unter unendlich kleinem Druck mischen und dann wieder auf das ursprüngliche Volumen komprimiert werden. Die zu der Berechnung nötige Kompressibilität der Gemische hat der Verfasser mit Sacerdote (siehe vorstehende Arbeit) bestimmt. Die Werte von A_0^1 bedeuten die Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen Gesetz zwischen 0 und 1 Atm. bei 0°, dp sind die berechneten und gefundenen Druckzunahmen. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet.

	A_0^1	dp ber.	dp beob.
SO_2	310×10^{-6}	1,52	1,36
CO_2	88×10^{-6}	mm	
$SO_2 + CO_2$.	174×10^{-6}		

	A_0^1	dp ber.	dp beob.
N_2	5×10^{-6}	0,01	0
O_2	10×10^{-6}	mm	
Luft	7×10^{-6}		

	A_0^1	dp beob.	dp ber.
H_2	-8×10^{-6}	0,17	0,20
O_2	$+10 \times 10^{-6}$	mm	
$H_2 + O_2$.	-2×10^{-6}		

W. A. R.

A. Leduc. Einige Anwendungen der Molekularvolumina[1]. — Der Verfasser hat in die Gasformel das Molekularvolumen φ eingeführt ($Mpv = RT\varphi$) und hat gefunden, wie man die Werte von φ für die reellen Gase nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände berechnet. Der Verfasser untersucht, ob die Formel und die Berechnungsweise einer Extrapolation fähig ist. Die Daten von Ramsay, Young, Perot u. a. für Isopentan, Äther, Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff werden diskutiert; diejenigen für Wasserdampf und zum Teil auch für Äther scheinen mit Versuchsfehlern behaftet zu sein. Die übrigen Daten lassen sich in einem weiten Bereich durch die Formeln des Verfassers darstellen. Man darf bei Dämpfen nicht auf Dissoziation oder Polymerisation schließen, wenn die beobachteten Dichten von den theoretisch berechneten abweichen, sondern muß die Dichten nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände berechnen. Alsdann würde z. B. nur eine einzige Bestimmung von Crafts bei 1400° auf eine Dissoziation des Chlors hinweisen. Das Chlor dissoziiert aber wahrscheinlich erst bei weit höherer Temperatur. Die Dichtigkeitsänderungen des Stickstofftetroxyds (Natanson 1886) lassen sich nur durch einen chemischen Prozeß erklären. Der Verfasser berechnet die Versuchsdaten neu, wobei er annimmt, daß NO_2 zur normalen Reihe gehört und einen kritischen Druck von

[1]) Ann. chim. phys. [7] **17**, 173—196; für den zweiten Teil auch Compt. rend. **128**, 1314—1317.

130 Atm. besitzt; dem N_2O_4 wird genau die doppelte Dichte des NO_2 zugeschrieben. Aus den berechneten und den gefundenen Dichten wird der Dissoziationsgrad und die Dissoziationskonstante bei verschiedenen Temperaturen abgeleitet. Unterhalb von — 13° scheint alles Gas die Formel N_2O_4, oberhalb von + 150° die Formel NO_2 zu haben. Aus den Dissoziationskonstanten berechnen sich von 50° ab Werte für die Dichten, welche mit den Beobachtungen leidlich übereinstimmen. Die Änderung der Konstanten mit der Temperatur entspricht dem Gesetz von Gibbs nicht sehr gut, doch darf man nicht, wie Natanson und Gibbs, auf Grund einer unexakten Rechnungsweise, jede Übereinstimmung mit der Theorie leugnen. Essigsäuredampf ist nach Cahours und Horstmann beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck zu 72 Proz., bei 130° zu 62 bis 63 Proz. dissoziiert. Bei höheren Temperaturen erlauben nur die Zahlen von Horstmann eine Berechnung. Danach verschwinden die Doppelmolekeln erst bei 280 bis 300°. Der von Raoult für sehr verdünnte Essigsäurelösungen nach der Siedemethode gefundene isotonische Koeffizient 1,02 steht mit der Theorie von der Dissoziation der Doppelmolekeln vollständig im Einklang. — Folgt eine Bemerkung über die Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff und das Gesetz von der Mischung der Gase. — Der Verfasser hat aus der Synthese des Wassers für Sauerstoff den Wert 15,881, aus Dichtebestimmungen 15,868 abgeleitet. Da bei der Mischung von Gasen stets eine kleine Druckvermehrung auftritt, ist die zweite Zahl etwas zu klein. Eine Druckvermehrung von 0,19 mm würde die Abweichung erklären; fast derselbe Wert ist von Berthelot und Sacerdote gefunden. Für Sauerstoff = 16 ergibt sich für Wasserstoff der Wert 1,0076 + 0,0001, wie der Verfasser vorausgesagt hatte. *W. A. R.*

J. E. Verschaffelt. Die Abweichungen, welche Gemenge von Wasserstoff und Kohlensäure vom Boyleschen Gesetz zeigen[1]. — Van der Waals hat seine Formel auf Gasgemische ausgedehnt, wobei die Größen a und b quadratische Funktionen der Zusammensetzung des Gemisches werden. Verfasser hat Gemische von Kohlensäure und Wasserstoff untersucht, weil die a und b für diese Gase sehr verschiedene Werte besitzen. Entwickelt man die Abweichungen vom Gasgesetz nach Potenzen von $1/v$, so muß, nach den theoretischen Formeln, der Koeffizient von $1/v$ eine quadratische Funktion der Zusammensetzung x sein. Das ist innerhalb der Versuchsfehler der Fall. Ein Gemisch, dessen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 97—102.

[illegible] Verbindungen.

[illegible] T. E.

[illegible] Wärmen der [illegible] — [illegible] Wärme [illegible] Wärme der Luft. Aus [illegible] wird c_p/c_v [illegible] für Luft bei [illegible] 1,405 und [illegible] — Folgende Hypothesen [illegible]: Die Molekularwärme bei konstantem [illegible] von derselben Atomzahl in korrespondierenden Zuständen dieselbe, sie ist der Zahl im Molekül proportional. Der Verfasser berechnet, daß die Schallgeschwindigkeit in [illegible] zwischen 1 und 2 Atm. Druck um [illegible] zunimmt, was Versuche von Kundt und Witkowski bestätigen. Zum Schluß diskutiert der Verfasser den Joule-Thomsonschen Versuch und berechnet die Zahlen unter Heranziehung der Molekularvolumina und des Gesetzes von den korrespondierenden Zuständen neu. Er kommt zu demselben Schluß wie Joule und Thomson, daß das Verhältnis zwischen Temperatur und Druckabnahme vom Druck nahezu unabhängig ist. *W. A. R.*

John Rose Innes. Über das Verhältnis der spezifischen Wärmen von Luft[2]). Der Verfasser wendet sich gegen eine unberechtigte Vernachlässigung, welche Love[3]) in seiner Formel begangen hat, in der die Änderung der inneren Energie bei isothermer Volumenveränderung eines nicht idealen Gases behandelt wurde. Der Verfasser zeigt, daß bei jenen Vernachlässigungen das nicht ideale Gas tatsächlich den Gasgesetzen gehorcht und leitet eine korrekte Formel ab. *W. A. R.*

[illegible] Bemerkungen zur kinetischen Theorie mehratomiger Gase und über das Gesetz von Dulong und Petit[4]). — Die Bemerkungen [illegible] zwei Arbeiten von Staigmüller [illegible] der Verfasser zu denselben [illegible] früherer Arbeiten[5]) zeigt [illegible] Staigmüllers [illegible] Anm-

[illegible]

wärme eines einatomigen Gases bei konstantem Volumen (c_v) zu 3,006 ab; in festem Zustande muß c_v doppelt so groß sein. Für feste Metalle berechnet sich, soweit $c_p : c_v$ bekannt ist, die Atomwärme bei konstantem Druck zu 6,1 bis 6,3. *W. A. R.*

M. Smoluchowski R. von Smolan. Neuere Untersuchungen über die Wärmeleitung in Gasen [1]. — Die Wärmeleitung in Gasen ist nach Maxwell vom Druck unabhängig; doch gilt dies für extrem verdünnte Gase nicht. Für solche komplizieren sich die Verhältnisse bei der Wärmeleitung, wie bei der inneren Reibung von Gasen, namentlich wenn die Verdünnung so weit getrieben wird, daß die mittlere Weglänge der Molekeln größer wird als die Dimensionen des Gefäßes. Der auf solche abnorme Erscheinungen von Brush [2]) gegründete Schluß von der Existenz eines neuen, extrem leichten Gases Ätherion in der Atmosphäre ist ein Trugschluß. In dem Gefäß befand sich Wasserdampf, dessen Druck im MacLeod-Manometer nicht gemessen werden kann, weil er sich bei der Kompression kondensiert. Die Druckangaben sind also irrig und die Schlußfolgerungen falsch; das Ätherion ist einfach Wasserdampf. *W. A. R.*

Marcel Brillouin. Theorie der Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewand. Fortpflanzung des Tons in Gasgemischen [3]. — Man kann die beiden Phänomene nicht voneinander trennen. Haben die Gase, welche das Gemisch bilden, verschiedene Dichte, so treten bei Schallwellen Veränderungen der Zusammensetzung auf, namentlich bei hohen Tönen; umgekehrt ist die Diffusion von Änderungen des Gesamtdruckes begleitet, wie sie bei Tönen auftritt (trouble sonore). Durch die Diffusion wird die Schallgeschwindigkeit erhöht, namentlich für die hohen Töne. Die Differentialgleichungen von Stefan für die Diffusion zweier Gase sind, weil sie die besprochenen Nebenerscheinungen und die bei Beginn der Diffusion auftretende Wärmetönung nicht berücksichtigen, unvollständig und können daher die Beobachtungen nicht exakt wiedergeben. *W. A. R.*

Max Reinganum. Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung [4]. — Das aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung folgende Gesetz der korrespondierenden Zustände hat sich für nicht assoziierende Substanzen bewährt, für Körper, wie Wasser, Alkohol und Essigsäure, nicht. Andere Konsequenzen der

[1]) Österr. Chemikerzeit. **2**, 385—389; Ref. Chem. Centr. **70**, II, 353. — [2]) Chem. News **78**, 197; JB. f. 1898, S. 13. — [3]) Ann. chim. phys. [7] **18**, 433—448. — [4]) Inaug.-Dissert. Göttingen.

Molekeln zu 80 Proz. aus Wasserstoff bestehen, folgt dem Boyle-Mariotteschen Gesetz streng. *W. A. R.*

A. Leduc. Die spezifischen Wärmen der Gase und das mechanische Wärmeäquivalent[1]). — Aus der Formel von Rob. Mayer hat man meist größere Werte für das Wärmeäquivalent abgeleitet als aus den direkten Versuchen. Der Verfasser führt sein Molekularvolumen in die Formel ein; er korrigiert Regnaults Daten und erhielt 0,239 für die spezifische Wärme der Luft. Aus verschiedenen Versuchen über die Schallgeschwindigkeit wird c_p/c_v neu berechnet. Der Verfasser erhält für Luft bei 0^0 1,405 und für das Wärmeäquivalent $418,6 \times 10^5$ C.-G.-S. — Folgende Hypothesen werden aufgestellt: Die Molekularwärme bei konstantem Volumen ist für alle Gase von derselben Atomzahl in korrespondierenden Zuständen dieselbe; sie ist der Zahl im Molekül proportional. Der Verfasser berechnet, daß die Schallgeschwindigkeit in den meisten Gasen zwischen 1 und 2 Atm. Druck um $^8/_{10000}$ zunimmt, was Versuche von Kundt und Witkowski bestätigen. Zum Schluß diskutiert der Verfasser den Joule-Thomsonschen Versuch und berechnet die Zahlen unter Heranziehung der Molekularvolumina und des Gesetzes von den korrespondierenden Zuständen neu. Er kommt zu demselben Schluß wie Joule und Thomson, daß das Verhältnis zwischen Temperatur und Druckabnahme vom Druck nahezu unabhängig ist. *W. A. R.*

John Rose-Innes. Über das Verhältnis der spezifischen Wärmen von Luft[2]). — Der Verfasser wendet sich gegen eine ungerechtfertigte Vernachlässigung, welche Love[3]) in seiner Formel begangen hat, in der die Änderung der inneren Energie bei isothermer Volumenveränderung eines nicht idealen Gases behandelt werden. Der Verfasser zeigt, daß bei jenen Vernachlässigungen das nicht ideale Gas tatsächlich den Gasgesetzen gehorcht, und leitet eine korrekte Formel ab. *W. A. R.*

J. Richarz. Bemerkungen zur kinetischen Theorie mehratomiger Gase und über das Gesetz von Dulong und Petit[4]). — Die Bemerkungen beziehen sich auf zwei Arbeiten von Staigmüller[5]), der auf anderem Wege als der Verfasser zu denselben Schlüssen gekommen ist. Unter Heranziehung zweier früherer Arbeiten[6]) zeigt der Verfasser, daß die Schlußfolge Staigmüllers unexakt oder umständlich ist. Der Verfasser leitet die Atom-

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 17, 484—509. — [2]) Phil. Mag. 48, 286—287. — [3]) Daselbst, S. 112—113. — [4]) Ann. Phys. [N. F.] 67, 702—706. — [5]) Daselbst 65, 655—670; s. auch JB. f. 1898, S. 8. — [6]) JB. f. 1893, S. 21, 107—108.

wärme eines einatomigen Gases bei konstantem Volumen (c_v) zu 3,006 ab; in festem Zustande muß c_v doppelt so groß sein. Für feste Metalle berechnet sich, soweit $c_p : c_v$ bekannt ist, die Atomwärme bei konstantem Druck zu 6,1 bis 6,3. *W. A. R.*

M. Smoluchowski R. von Smolan. Neuere Untersuchungen über die Wärmeleitung in Gasen[1]. — Die Wärmeleitung in Gasen ist nach Maxwell vom Druck unabhängig; doch gilt dies für extrem verdünnte Gase nicht. Für solche komplizieren sich die Verhältnisse bei der Wärmeleitung, wie bei der inneren Reibung von Gasen, namentlich wenn die Verdünnung so weit getrieben wird, daß die mittlere Weglänge der Molekeln größer wird als die Dimensionen des Gefäßes. Der auf solche abnorme Erscheinungen von Brush[2] gegründete Schluß von der Existenz eines neuen, extrem leichten Gases Ätherion in der Atmosphäre ist ein Trugschluß. In dem Gefäß befand sich Wasserdampf, dessen Druck im MacLeod-Manometer nicht gemessen werden kann, weil er sich bei der Kompression kondensiert. Die Druckangaben sind also irrig und die Schlußfolgerungen falsch; das Ätherion ist einfach Wasserdampf. *W. A. R.*

Marcel Brillouin. Theorie der Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewand. Fortpflanzung des Tons in Gasgemischen[3]. — Man kann die beiden Phänomene nicht voneinander trennen. Haben die Gase, welche das Gemisch bilden, verschiedene Dichte, so treten bei Schallwellen Veränderungen der Zusammensetzung auf, namentlich bei hohen Tönen; umgekehrt ist die Diffusion von Änderungen des Gesamtdruckes begleitet, wie sie bei Tönen auftritt (trouble sonore). Durch die Diffusion wird die Schallgeschwindigkeit erhöht, namentlich für die hohen Töne. Die Differentialgleichungen von Stefan für die Diffusion zweier Gase sind, weil sie die besprochenen Nebenerscheinungen und die bei Beginn der Diffusion auftretende Wärmetönung nicht berücksichtigen, unvollständig und können daher die Beobachtungen nicht exakt wiedergeben. *W. A. R.*

Max Reinganum. Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung[4]. — Das aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung folgende Gesetz der korrespondierenden Zustände hat sich für nicht assoziierende Substanzen bewährt, für Körper, wie Wasser, Alkohol und Essigsäure, nicht. Andere Konsequenzen der

---

[1]) Österr. Chemikerzeit. 2, 385—389; Ref. Chem. Centr. 70, II, 353. — [2]) Chem. News 78, 197; JB. f. 1898, S. 13. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 18, 433—448. — [4]) Inaug.-Dissert. Göttingen.

Zustandsgleichung, die die Ausdehnungs- und Verdampfungswärme betreffen, stimmen mit den Beobachtungen nicht genügend überein. Der Verfasser stellt eine neue Zustandsgleichung auf,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\frac{(v - b)^4}{v^3} = R\,T,$$

welche mit der Erfahrung besser übereinstimmt. Die Konstanten a und b sind Funktionen des Molekulargewichtes, des Molekularvolumens und des von den Molekeln selbst eingenommenen Raumes β. Gewisse Glieder der ausführlichen Gleichung haben als Ganzes theoretisch Bedeutung; die Funktionen, aus denen sie sich aufbauen, sind empirisch bestimmt (aus Youngs Beobachtungen am Isopentan). Die Brauchbarkeit der Gleichung wird graphisch geprüft durch Vergleichung der berechneten und beobachteten Isothermen, Dampfdrucke, Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeit und Dampf und der Verdampfungswärmen bei verschiedenen Temperaturen. Das kritische Volumen ist nach der Theorie des Verfassers bei allen Substanzen dasselbe Vielfache von β (Volumen der Molekeln selbst), nach Beobachtungen am Isopentan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Chlorbenzol etwa das 6,9fache. Beim Siedepunkt ist das spezifische Volumen der Flüssigkeit etwa das 2,64fache von β. Übereinstimmend mit der Erfahrung folgt ferner aus der Gleichung, daß die kritische Dichte der nicht assoziierten Substanzen 3,8mal so groß als die theoretische Dichte beim kritischen Punkte ist. Auch in bezug auf den Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung stehen die Folgerungen aus der neuen Zustandsgleichung in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung. *W. A. R.*

L. Boltzmann und H. Mache. Über eine Modifikation der van der Waalsschen Zustandsgleichung[1]). — Auf Grund einer Formel in Boltzmanns Vorlesungen über Gastheorie leiten die Verfasser die Zustandsgleichung ab:

$$\left(p\,T + \frac{a}{v}\right)\left(v - \frac{1}{3}\,b\right) = r\,T\left(v + \frac{2}{3}\,b\right).$$

Sie hat einige theoretische Vorzüge vor der van der Waalsschen und gibt [mit $a = 0{,}00874$, $b = 0{,}003283$, $r = 1/273\,(1 + a)(1 - b)$ die Amagatschen Beobachtungen an Kohlensäure besser wieder als diejenige von van der Waals. *W. A. R.*

Rudolf Freiherr von Hirsch. Dichtebestimmungen von gesättigten Dämpfen und Flüssigkeiten[2]). — Der Verfasser arbeitet

[1]) Ann. Phys. [N. F.] 68, 350—351. — [2]) Daselbst [N. F.] 69, 456—478, Nachtr. S. 837.

nach einer Methode von S. Young; eine beiderseits geschlossene, genau kalibrierte Glasröhre wird mit verschiedenen bekannten Füllungen derselben Flüssigkeit beschickt. Aus dem Stande des Meniskus bei derselben Temperatur läßt sich durch Kombination das spezifische Volumen von Flüssigkeit und Dampf berechnen. Die untersuchten Substanzen sind Toluol, die drei Xylole, Propionsäure, normale und Isobuttersäure, die Temperaturen liegen zwischen 190 und 276°. Stets gilt das Gesetz vom geraden Durchmesser. Die Kurve, welche die Dichten als Temperaturfunktionen darstellt, ist eine stark abgeplattete Parabel. Die Beobachtungen gestatten eine direkte Berechnung der Konstanten a und b in der van der Waalsschen Formel; b wächst stets langsam mit der Temperatur, a nimmt meist ab, wächst beim Paraxylol und bleibt beim Metaxylol fast konstant. In einem zweiten Abschnitt diskutiert der Verfasser die herrschenden Anschauungen über die kritischen Erscheinungen, speziell die kritische Dichte, die mit der Erfahrung nicht immer im Einklang stehen. Der Verfasser glaubt nicht, daß die kritischen Dichten von Dampf und Flüssigkeit gleich sind; doch ist die Voraussetzung, daß der Zustand von Dampf und Flüssigkeit bei ganz konstanter Temperatur in der Röhre überall derselbe sei, nach Young infolge der Einwirkung der Schwere und der enormen Kompressibilität der Flüssigkeit nicht erfüllt. Nur an der Trennungsfläche herrscht der wahre kritische Zustand. Rechnet man also mit der experimentell bestimmten, *mittleren* Dichte von Dampf und Flüssigkeit, so wird man in der Tat auf die Ungleichheit der beiden kritischen Dichten geführt, während die experimentell nicht bestimmbaren richtigen Zahlen auf Gleichheit schließen lassen würden. *W. A. R.*

C. Dieterici. Über den kritischen Zustand[1]). — Berechnet man das kritische Volumen nach Cailletet und Mathias, so findet man für eine große Reihe von Substanzen, $v_{\text{theor.}} : v_{\text{krit.}} = 3,7$ bis 3,8. Für einige Ester wird das Verhältnis im Mittel 3,9, sie sind vielleicht partiell assoziiert, die sicher assoziierten Substanzen zeigen noch höhere Werte; auch Beobachtungen an koerzibeln und permanenten Gasen führen zu dem gleichen Mittelwert. Aus der ursprünglichen van der Waalsschen Gleichung ergibt sich der Wert 2,67; nimmt man b als mit v variabel an, so gelangt man bestenfalls zu der Verhältniszahl 3. Der Verfasser fand empirisch, daß man das Verhalten des gesättigten Wasserdampfes zwischen 0 und 200° am besten darstellen kann, wenn man b konstant und

[1]) Ann. Phys. [N. F.] 69, 685—705.

den Zusatzdruck $= a : v^{5/3}$ setzt. Dann findet man $v_{\text{theor.}} : v_{\text{krit.}} = 3{,}75$. Nimmt man b als variabel an, so kann man auch die Abweichungen von obigem Verhältnis wiedergeben; doch läßt sich die Beziehung $a : v^{5/3} = \pi$ theoretisch nicht stützen. Auf Grund von theoretischen Erwägungen führt der Verfasser den Kohäsionsdruck in anderer Weise als van der Waals in die Gleichung ein und gelangt auch hierbei zu Formeln, die die Beobachtungen wiedergeben. *W. A. R.*

Sydney Young. Die thermischen Eigenschaften des Isopentans[1]). — Die van der Waalssche Gleichung gibt für alle untersuchten Substanzen die allgemeine Gestalt der Isotherme wieder, stimmt für große Volumina mit den Beobachtungen gut, für Volumina in der Nähe und unterhalb des kritischen Volumens schlecht. Für konstantes Volumen nimmt sie die Form an $p = bT - a$, wo a und b andere Bedeutung haben, als in der gewöhnlichen van der Waalsschen Formel ($b = dp/dt$). Verfasser prüft die Gültigkeit der van der Waalsschen Formel für Isopentan zwischen -32^0 und $+280^0$. Er bestimmt die maximalen Dampfdrucke, die spezifischen orthobarischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf (nach verschiedenen Methoden und mit verschiedenen Präparaten), sowie die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und ungesättigtem Dampf bei verschiedenen Drucken. Bei höheren Temperaturen als 280^0 ist die Korrektion für den Dampfdruck des Quecksilbers zu groß und unsicher. Siedepunkt bei 760 mm $27{,}95^0$; $dp/dt_{28^0} = 26{,}2$ mm; $d_0 = 0{,}63923$; kritische Temperatur $187{,}8^0$; kritischer Druck 25020 mm; kritisches Volumen 4,266 ccm. Für den Dampfdruck gilt die Biotsche Formel $\log p = a + b\alpha^t + c\beta^t$. Die Werte von $b = dp/dt$ in der vereinfachten van der Waalsschen Formel sind nicht ganz konstant; für Volumina unterhalb 2,4 ccm und oberhalb 400 ccm liegen die Abweichungen innerhalb der Versuchsfehler. Liegen die Volumina über 4,6 ccm, so nehmen die Werte von b mit steigender Temperatur ab, unter 4,6 ccm nehmen sie zu. Bei höheren Temperaturen sind die Differenzen geringer als bei tiefen. Ähnliches fand Amagat für Kohlendioxyd, Äthylen u. s. w. Zeichnet man $1/bv$ und $1/av^2$ als Funktionen von $1/\sqrt[3]{v}$, so zeigen die Kurven in der Nähe des kritischen Volumens einen deutlichen Knick. Die Verhältniszahlen der absoluten Siedepunkt- und der Molekularvolumina von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf zu den entsprechenden kritischen Konstanten zeigen, daß Isopentan zu

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 193—241.

derselben Gruppe gehört wie Benzol und seine Halogenderivate, Äther, Kohlenstofftetrachlorid und Zinnchlorid. Die Zahlen liegen denen des Benzols am nächsten, auch diejenigen für das Verhältnis der wirklichen zur theoretischen Dichte des Dampfes bei korrespondierenden Drucken. Beim kritischen Punkt ist das Verhältnis 3,73, für Benzol 3,71, für die anderen Körper der Klasse 365 bis 383, für Kohlensäure 3,62. Daraus darf geschlossen werden, daß flüssiges Isopentan nicht assoziiert ist. *W. A. R.*

Fürst B. Galitzin und J. Wilip. Untersuchungen über das Brechungsverhältnis des Äthyläthers in der Nähe des kritischen Punktes [1]. — Da das Verschwinden des Meniskus bei der kritischen Temperatur auf dem Gleichwerden der Brechungsexponenten der gasförmigen und flüssigen Schicht beruht, versuchen die Verfasser die Brechungsexponenten des Äthyläthers in der Nähe der kritischen Temperatur direkt zu messen. Die beiden angewandten Methoden sind die Linsenmethode, bei welcher das zylinderförmige Rohr direkt als Linse verwendet wird und der Brechungsexponent des Äthers aus der scheinbaren Größe eines auf der Außenseite aufgetragenen Silberstreifens abgeleitet wird, und die Prismenmethode, bei der ein horizontaler Lichtstreifen den Äther und ein im Rohr befindliches senkrecht stehendes Prisma mit kleinem brechenden Winkel und genau bekanntem Brechungsexponenten durchsetzt. Aus der Ablenkung berechnet sich der Brechungsexponent. Die Messungen werden an verschiedenen Stellen im Dampf- und Flüssigkeitsraume angestellt. Für die — genauere — Linsenmethode, die den Brechungsexponenten auf mehr als 0,005 ergibt, wird Lithiumlicht, für die Prismenmethode Natriumlicht verwendet. Auf Konstanz der Temperatur und Reinheit der Substanz wird großes Gewicht gelegt. Bei den meisten Versuchen wird nicht nur die Flüssigkeit der Thermostaten, sondern auch der Äther mit kleinen elektromagnetischen Rührern durchgemischt. Als die Temperatur, bei welcher die Brechungsexponenten der beiden Schichten identisch werden, ergeben sich in mehreren Versuchsreihen 193,8 bis 193,9°, 193,6°, 193,7 bis 193,8°, während genaue Versuche nach anderen Methoden 193,61° ergeben haben. Der kritische Brechungsexponent für Lithiumlicht ist 1,12. Genaue Werte lassen sich nur bei vollkommener Konstanz der Temperatur und guter Durchmischung erreichen. Ist das Rohr mit einer homogenen Substanz gefüllt, so erweist sich der Brechungsexponent nur als eine Funktion des gesamten Volumens und als vollständig

---

[1] N. Petersb. Akad. Bull. [5] 9, 117—196.

unabhängig von der Temperatur. Bestehen zwei Schichten, so ist der Brechungsexponent bei guter Rührung, konstanter Temperatur und Druckgleichgewicht vom Volumen unabhängig, und, ausgenommen bei den der kritischen Temperatur ganz nahegelegenen Temperaturen, in allen Schichten derselbe. Von etwa 193,5° an ist der Exponent in den tieferen Schichten etwas größer. Wird nicht durchgerührt, so können die Differenzen beträchtlich werden, namentlich bei der kritischen Temperatur selbst (35 Proz.) und wenige Grade oberhalb. Durch Temperaturdifferenzen und den Einfluß der Schwere, der nach den Zustandsgleichungen von van der Waals und Clausius berechnet wird und sich als ziemlich klein erweist, lassen sich die Differenzen des Brechungsexponenten nicht erklären. Es scheint, daß die flüssige Phase, infolge von Verzögerungserscheinungen, auch oberhalb der kritischen Temperatur bestehen kann. Die Dichte ändert sich an der Stelle, wo der Meniskus verschwunden ist, sprungweis. Mit der Zeit scheinen sich die verschiedenen Dichten — allerdings sehr langsam — auszugleichen. Die Lorenzsche Formel gilt für beide Phasen bis zum kritischen Punkt; die Konstante scheint für den Dampf ein wenig kleiner zu sein als für die Flüssigkeit; das Gesamtmittel ist 0,3025. *W. A. R.*

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

G. Jäger. Zur kinetischen Theorie der Flüssigkeiten[1]. — Polemik und Prioritätsreklamationen gegenüber Voigt und Dieterici unter Bezugnahme auf frühere Arbeiten des Verfassers aus den Jahren 1890 bis 1894. *W. A. R.*

Edwin H. Hall. Über die Beziehung zwischen Druck und Verdampfung[2]. — Der Verfasser leitet die Gleichung der Reaktionsisothermen strenger ab als Nernst (Lehrb., 1. Aufl., S. 510), indem er das Glied Gesamtdruck (Volumen der gasförmigen — dem Volumen der festen Phase) nicht vernachlässigt, sondern als mit dem Druck variabel annimmt. Die so korrigierte Formel wird auf die Verdampfung eines homogenen festen oder flüssigen Stoffes angewendet und die Korrektionsglieder werden für zwei Fälle berechnet. *W. A. R.*

F. Krafft. Über Vakuumdestillation und einige Regelmäßigkeiten, welchen die in luftleeren Räumen erzeugten Flüssigkeiten und Dämpfe gehorchen[3]. — Die Siedepunkte hochmolekularer

[1]) Ann. Phys. [N. F.] 67, 894—898. — [2]) J. physic. Chem. 3, 452—456. — [3]) Ber. 32, 1623—1635.

Substanzen bei dem Vakuum, das einem guten Kathodenlicht entspricht, lassen sich scharf in der üblichen Weise messen, sie liegen 80 bis 100° tiefer als die Siedetemperaturen bei 10 bis 15 mm Druck; doch ist der Siedepunkt mit der Höhe der — scharf abgegrenzten — Dampfsäule variabel. Bei konstanter Dampfsäule zeigt ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer bis auf etwa 1° denselben Stand wie ein im Dampf befindliches. Je höher das Molekulargewicht ist, desto größer ist der Einfluß der Höhe der Dampfsäule auf den Siedepunkt. Für n-Hexodekan und n-Dotriakontan verhalten sich die Molekulargewichte und auch die Steigerungen der Siedetemperatur für dieselbe Druckerhöhung wie 1:2. Die Siedetemperatur kann allgemein und unter beliebigen Pressionen als eine Funktion des Molekulargewichts betrachtet werden. Die hochmolekularen normalen Paraffine und Olefine haben beim Schmelzpunkt fast die gleichen spezifischen Volumina; sie streben mit steigendem Molekulargewicht demselben Grenzwert zu; sie sind also untereinander vergleichbar. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt im Kathodenvakuum und bei gleicher Dampfsäule wächst mit dem Molekulargewicht; und zwar dauert der flüssige Zustand im Vakuum für jede CH_2-Gruppe um 4,22° länger. Für andere homologe Reihen gilt ähnliches. Für die höheren Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffzahl ergibt sich die Differenz der Flüssigkeitsdauer zu 2 × 4,6°. *W. A. R.*

G. **Oddo**. Neue Methode zur fraktionierten Destillation bei vermindertem Druck[1]). — Der Verfasser befestigt das Ende des Kühlers mittels eines Gummiringes drehbar in dem vertikalen Rohr eines ⊥-Stückes, dessen beide anderen Schenkel am Ende leicht nach unten gebogen sind. Das eine wird mit der Vorlage, das andere mit einem Erlenmeyer, der ein angeschmolzenes Rohr trägt, verbunden; das Rohr geht zur Pumpe. Durch geeignetes Drehen des T-Stückes läßt man die erste — unreine — Fraktion in den Erlenmeyer tropfen, den Hauptteil in die Vorlage. Will man mehr Fraktionen gesondert auffangen, so setzt man an das T-Stück neue T-Stücke drehbar an. Bei hochsiedenden Flüssigkeiten verbindet man das T-Stück direkt mit dem Ableitungsrohr des Destillationskolbens. *W. A. R.*

E. F. **Thayer**. Siedepunktskurven[2]). — Verfasser bestimmt die Siedepunkte von Gemischen aus Alkohol und Chloroform, Aceton und Alkohol, Aceton und Chloroform. Die Gemische stellt

[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 355—357. — [2]) J. physic. Chem. 3, 36—40.

er durch Einwägen her. Die erste Siedepunktskurve hat ein Minimum. Der „konstante" Siedepunkt entspricht einer Mischung, die 7 Proz. Alkohol enthält, und ist bei 732,5 mm 58,5°. Die Siedepunkte der Alkohol-Acetongemische liegen zwischen den Siedepunkten der Komponenten. Für Aceton-Chloroformgemenge geht der Siedepunkt durch ein Maximum: 63,4° bei 737 mm; das Gemisch enthält etwa 19 Proz. Aceton. Für das früher untersuchte System Benzol-Alkohol liegt der niedrigste Siedepunkt (unter 737 mm) bei 66,7°. Das zugehörige, unverändert übergehende Gemisch enthält nach der refraktometrischen Analyse 33,5 Proz. Alkohol. *W. A. R.*

Hector R. Carveth. Die Zusammensetzung von gemischten Dämpfen[1]). — Der allgemeinere Fall, daß in einem binären System beide Komponenten flüchtig sind, ist noch nicht genügend untersucht. Da Dampf und Flüssigkeit selten die gleiche Zusammensetzung haben, leidet die Bestimmung der Zusammensetzung des Dampfes unter zahlreichen Fehlerquellen: die Zusammensetzung der Flüssigkeit wird geändert, Dampf und Destillat können verschieden sein. Der Verfasser fängt den Dampf in einem kleinen Destillierkolben auf, der sich in dem großen befindet. Das Destillat wird verdampft, wobei die Hauptmenge die Wärmeenergie liefert, aus seiner an einem eigenen Thermometer gemessenen Siedetemperatur entnimmt man die Zusammensetzung, nachdem die Siedekurve des binären Gemisches vorher festgelegt ist. Später wird das Destillat wieder mit der Hauptmenge vereinigt. Der Beckmannsche Apparat ist nicht ohne weiteres zur Untersuchung von zwei flüchtigen Stoffen geeignet. Der Verfasser untersucht Aceton-Wasser und Benzol-Schwefelkohlenstoff. Er wendet 400 ccm an, die er in einer Literflasche zum Sieden bringt. Neben seinem eigenen Apparat wendet der Verfasser noch den Destillieraufsatz von Brown[2]) an, doch scheint der Brownsche Apparat den flüchtigeren Bestandteil vollständiger zu kondensieren als den anderen; bei dem Apparat des Verfassers ist das Gegenteil der Fall, da die aufsteigenden Dämpfe auf die kondensierten wirken; die vom Verfasser mit Benzol-Schwefelkohlenstoff erhaltenen Zahlen stimmen mit den Brownschen schlecht überein; die vom Verfasser nach beiden Methoden gefundenen stimmen gut untereinander. Schließlich werden die Dampfdrucke u. s. w. in ternären Systemen mit einer nicht flüch-

---

[1]) J. physic. Chem. 3, 192—213. — [2]) Chem. Soc. J. 39, 517—532; erwähnt JB. f. 1881, S. 1233.

tigen Komponente diskutiert. Zusatz eines solchen kann zur Trennung eines konstant siedenden Gemisches (mit maximalem oder minimalem Siedepunkt) führen. Der Einfluß des Drucks auf die Partialdrucke und die Möglichkeit, die Molekulargewichte aus den Partialdrucken abzuleiten, muß noch eingehender untersucht werden. *W. A. R.*

J. K. Haywood. Einige Siedepunktskurven [1]). — Der Verfasser bestimmt die Siedepunkte einiger Gemische, deren hauptsächliche Komponenten Äthylalkohol, Chloroform und Aceton sind, bei annähernd konstantem (Atmosphären-) Druck. Der Verfasser resumiert folgendermaßen: Folgende binären Gemische sieden zwischen den Siedepunkten der Komponenten: Alkohol-Wasser, Alkohol-Äther, Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff, Aceton-Wasser, Aceton-Äther. Eine Lösung von 17,5 Proz. Alkohol in Tetrachlorkohlenstoff siedet unverändert bei 65,5° C. (768,4 mm); eine Lösung von 12,5 Proz. Methylalkohol in Chloroform siedet unverändert bei 54° (770 mm). Für Methylalkohol-Aceton ändert sich der Siedepunkt für kleine Alkoholmengen sehr langsam, ein schwaches Minimum liegt bei 12 bis 13 Proz. und einem Siedepunkt von 55,9° (764,8 mm). Für Tetrachlorkohlenstoff-Acetongemenge ist die Änderung des Siedepunkts noch geringer, bis 25 Proz. nur 0,05°, bis 60 Proz. 1°; ein kaum erkennbares Minimum liegt bei 15 bis 20 Proz. Tetrachlorid, 0,05° unter dem Siedepunkt des reinen Acetons. Liegen die Siedepunkte zweier Stoffe nahe beieinander, so tritt häufig ein Gemisch mit maximalem oder minimalem Siedepunkt auf; Gleichheit der Konstitution verhindert indessen oft die Erscheinung. Bleibt eine Komponente konstant, so zeigen Gemische mit ähnlich konstituierten Substanzen ähnliche Siedepunktskurven. *W. A. R.*

J. H. Pettit. Minimum der Siedepunktskurve und Zusammensetzung des Dampfes [2]). — Der Verfasser untersucht Gemische von Chloroform und Alkohol, Äther und Alkohol, Aceton und Alkohol; von letzterem wird außer den Siedepunkten auch die Zusammensetzung des Dampfes bestimmt, d. h. aus dem Siedepunkte des sorgfältig aufgefangenen Destillats abgeleitet. Die Reinigung der Substanzen wird eingehend beschrieben. Nur in dem Systeme Äther-Alkohol existiert kein Minimum der Siedepunktskurve. Spuren von Alkohol setzen den Siedepunkt des Chloroforms sehr stark herab (1/2 Proz. um 7°!). Bancroft hat aus der Phasenregel abgeleitet, daß zwei Substanzen, deren Dampf-

[1]) J. physic. Chem. 3, 317—327. — [2]) Daselbst, S. 349—363.

druckkurven sich einmal schneiden, ein Gemisch mit maximalem oder minimalem Siedepunkt geben müssen. Der Verfasser stellt die Literatur zusammen und stützt die Theorie durch neue Berechnungen. Die Dampfdruckkurven für Alkohol-Schwefelkohlenstoff, Aceton-Tetrachlorkohlenstoff müssen sich bei höheren Temperaturen (in der Nähe des kritischen Punktes) schneiden. Für beide Paare sind minimale Siedepunkte beobachtet. Die Bancroftsche Regel kann also bei der Trennung zweier Substanzen durch fraktionierte Destillation zur Richtschnur dienen. An der Hand der Kurven wird erläutert, in welchen Fällen fraktionierte Destillation eine Trennung herbeiführen kann. *W. A. R.*

D. Negreano. Schnelle Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten[1]. — Man läßt denselben elektrischen Strom gleiche Volumina Wasser und der zu untersuchenden Flüssigkeit erwärmen und bestimmt die Zeiten, in denen das Thermometer in beiden Flüssigkeiten um 1^0 steigt. (Die Zeitintervalle sind, nachdem der Strom eine gewisse Zeit hindurchgegangen ist, für dieselbe Flüssigkeit konstant.) Man habe p g Wasser, p' g Substanz angewendet und die beobachteten Zeiten seien für Wasser t, für die andere Substanz t'; dann ist die gesuchte spezifische Wärme $tp' : t'p$. Für Terpentinöl findet der Verfasser 0,43, also denselben Wert, wie andere Methoden ergeben. *W. A. R.*

L. Pfaundler. Über die Vermeidung einer Fehlerquelle in der Andrewsschen Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten[2]. — Gumlich und Wiebe haben[3] gezeigt, daß das Volumen des Andrewsschen Kalorifers von der Kalorimetertemperatur abhängt. Die Unsicherheit kann man durch passende Konstruktion des Apparates und rationelleres Arbeiten vermeiden. Man muß die untere Marke aus verschiedenen Gründen möglichst tief legen, so daß der Meniskus die Marke langsam passiert und im Kalorimeter und Kalorifer schon fast Temperaturgleichheit herrscht. Die durch die längere Dauer des Versuchs hervorgerufene Vergrößerung der Korrektur für den Wärmeverkehr nach außen bewirkt keine erhebliche Unsicherheit, da sich die Korrektur recht genau ermitteln läßt. Durch einen Parallelversuch mit Wasser lassen sich die meisten Fehler sicher eliminieren. Arbeitet man bei verschiedenen Temperaturen, so ist es zweckmäßig, mehrere Instrumente oder Instrumente mit mehreren Marken und Kugeln dazwischen zu verwenden. *W. A. R.*

---

[1]) Compt. rend. **128**, 875—876. — [2]) Ann. Phys. [N. F.] **67**, 439—443. — [3]) Daselbst **66**, 530.

Edm. van Aubel. Über die Wärmeleitung von Flüssigkeiten[1]). — Verfasser vergleicht die von Lees[2]) gefundenen Daten für die Wärmeleitfähigkeiten von Flüssigkeiten und deren Temperaturkoeffizienten mit früher gefundenen Werten. Die Übereinstimmung ist nicht gut. Nach H. F. Weber soll der Ausdruck: Wärmeleitfähigkeit einer Flüssigkeit dividiert durch die spezifische Wärme der Volumeneinheit konstant sein; später hat Weber ein Korrektionsglied hinzugefügt. Für gleichartige Flüssigkeiten gilt dies erweiterte Gesetz nach Beobachtungen von Weber gut, für feste Körper und Flüssigkeitsgemische gilt es nicht. Für einen und denselben Körper nimmt die Konstante mit steigender Temperatur ab. Der Verfasser berechnet die Konstanten nach den Daten von Lees; für die von Weber untersuchten Substanzen ergaben sich aus keiner der beiden Formeln konstante Größen. *W. A. R.*

Daniel Berthelot. Über die Beziehung, welche zwischen dem Molekulargewicht und der Dichte von Gasen und Flüssigkeiten (fluides) besteht[3]). — Berücksichtigt man die Abweichungen vom Gasgesetz, so kann man die allgemeine Formel, die Molekulargewicht und Dichte in Zusammenhang setzt, auch für den flüssigen Zustand anwenden. Setzt man in die van der Waalssche Gleichung die reduzierten Drucke, Temperaturen und Volumina ein und kennt den kritischen Druck und die kritische Temperatur, so kann man das Verhältnis zwischen dem idealen und realen Molekularvolumen unter allen äußeren Bedingungen berechnen. Ein Diagramm, in dem dies Verhältnis als Funktion des reduzierten Druckes und der reduzierten Temperatur aufgetragen ist, wird ausführlich diskutiert, namentlich diejenige Kurve, die etwa dem Atmosphärendruck entspricht. Die Daten von Amagat und Leduc stimmen der Größenordnung nach mit der Kurve überein, obwohl die Zahlen für das Verhältnis zwischen 0,004 und 1 liegen. *W. A. R.*

Daniel Berthelot. Über eine einfache Beziehung, welche das Molekulargewicht der Flüssigkeiten als Funktion ihrer Dichte und ihrer kritischen Konstanten ergibt[4]). — Das kritische Volumen ist nach Sydney Young ein konstantes Vielfaches (etwa 3,6) des theoretischen; das Gesetz vom geraden Durchmesser verbindet die Dichte von Dampf und Flüssigkeit bei allen der kritischen nicht zu nahe liegenden Temperaturen miteinander.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 335—341. — [2]) Phil. Trans. 191, A, 399—440; JB. f. 1898, S. 108. — [3]) Compt. rend. 128, 553—556. — [4]) Daselbst, S. 606—609.

Durch Kombination der beiden Gleichungen erhält der Verfasser eine Formel für das Molekulargewicht. Der Verfasser führt die Rechnung für eine große Reihe von organischen und anorganischen Substanzen durch und findet überall das einfache Formelgewicht außer bei folgenden Körpern: Essigsäure (80,6 statt 60), Methylalkohol (45,8 statt 32), Äthylalkohol (51,6 statt 46), Propylalkohol (64,8 statt 60), Wasser (25,1 statt 18). *W. A. R.*

J. Kanonnikow. Über die wahre Dichte chemischer Verbindungen und ihre Beziehung zur Zusammensetzung und Struktur derselben [1]). — Einleitung. Verfasser leitet aus den von Clausius und Maxwell erkannten Beziehungen der Dielektricitätskonstanten zum Rauminhalt der leitenden Substanz $K = \frac{1 + 2v}{1 - v}$ resp. zum Brechungsexponenten $K = n^2$ die schon von Exner erkannte Formel zur Berechnung der wahren Dichte ab:

$$D = \frac{d}{v} = d \cdot \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1}$$

worin n den Brechungsexponenten und d das spezifische Gewicht bedeuten. Verfasser hat in einer früheren Abhandlung [2]) darauf hingewiesen, daß die wahre Dichte für den gasförmigen und flüssigen Aggregatzustand übereinstimmt, während der feste kristallisierte Zustand eine kleine Abweichung ergibt, was dadurch zu erklären ist, daß die Formel nur für Körper gilt, deren kleinste Teilchen kugelförmig gedacht werden können. Für Lösungen fester Körper ist sie wieder gut anwendbar. Durch Zusammenstellung fast sämtlichen in der Literatur vorhandenen Materials über spezifisches Gewicht und Brechungsvermögen verschiedener Körper in beiden angeführten Aggregatzuständen überzeugt sich Verfasser, daß die Messungen verschiedener Autoren sehr genau übereinstimmen und die wahren Dichten für die beiden Zustände in maximo um 1 Proz. abweichen. Um den Einfluß der Temperatur auf die wahre Dichte zu studieren, stellt sich Verfasser eine Tabelle für Wasser bei den verschiedensten Temperaturen zusammen, indem er dazu Angaben Kettlers verwendet. Er findet, daß die Temperatur $+4^0$ keine Rolle spielt, sondern die wahre Dichte ganz regelmäßig zunimmt, so daß er folgende Formel aufstellen kann:

$$D_\lambda^t = D_\lambda^0 (1 + Kt) \quad \ldots \ldots \quad (I)$$

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 573—640. — [2]) Daselbst 30, 965; JB. f. 1898, S. 115.

worin λ die Wellenlänge des betreffenden Lichtes bedeutet. Die Veränderung der Dichte für je 1° ist $K = \frac{D^t - D^{t_1}}{D^t . t_1 - D^{t_1} . t}$ und hängt also von der Wellenlänge nicht ab. Für die übrigen vom Verfasser untersuchten Substanzen hat der Temperaturkoeffizient einen negativen Wert. Den Einfluß der Wellenlänge des Lichtes auf D^t_λ berücksichtigt Verfasser durch Anwendung der Dispersionsformeln von Cauchy:

$$D^t_\lambda = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad \text{oder} \quad D^t_\lambda = D^t_0 + \frac{B}{\lambda^2} \quad \ldots \quad \text{(II)}$$

Durch zwei Beobachtungen bei Lichtstrahlen von möglichst verschiedener Wellenlänge können die Größen B und D^t_0 berechnet werden. B ist stets negativ und berechnet sich aus:

$$D^t_\lambda - D^t_{\lambda_1} = \left(\frac{\lambda_1^2 - \lambda^2}{\lambda_1^2 . \lambda^2}\right) B.$$

Sie ist von der Temperatur unabhängig. Durch Vereinigung der Gleichung I und II wird erhalten:

$$D^t_\lambda = \left(D^0_0 - \frac{B}{\lambda^2}\right)(1 \pm KA) \quad \ldots\ldots \quad \text{(III)}$$

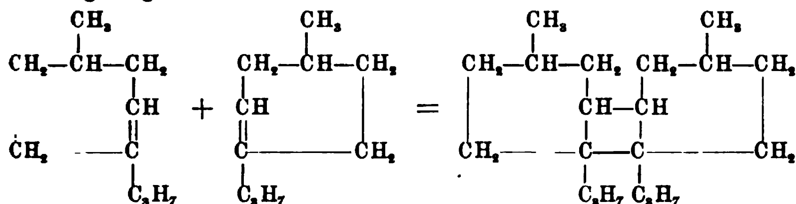
Die Gleichung liefert sehr gute Resultate, wie eine Menge von Beispielen zeigen. Erster Teil. *Die organischen Verbindungen.* Verfasser kommt bei seinen Betrachtungen zu folgenden Schlüssen: In homologen Reihen nimmt die wahre Molekulardichte MD^t_{Na} durch Hinzutritt einer CH_2-Gruppe ganz regelmäßig ab; innerhalb einer jeden Reihe hat der Zuwachs eine bestimmte Größe, doch nimmt er durch Eintritt von Sauerstoff ins Molekül ab; so ist er bei den Kohlenwasserstoffen 41,97, aber bei den Estern der Maleïn- und Fumarsäure nur noch 37,46. Salpetersäureester zeigen auch innerhalb der Reihe eine Vergrößerung des Zuwachses, Di- und Trihalogensubstitutionsprodukte ergeben sogar ein Abnehmen der Dichte mit Hinzutritt einer CH_2-Gruppe. Die Molekulardichte der polymeren Substanzen ist zwar annähernd das Vielfache der Dichte der Stammsubstanzen, doch ist sie stets etwas (bis 6 Proz.) größer. Metamere Körper geben untereinander gleiche Werte, während die eigentlichen Isomeren sehr große Unterschiede in den Molekulardichten zeigen, was durch viele Beispiele zur Evidenz erwiesen wird. Verfasser konnte somit auf diese Weise kein allgemein gültiges Gesetz aufstellen, doch ergab sich als Schlußfolgerung, daß die Molekulardichte in keinem Fall eine additive Eigenschaft der Verbindungen sein kann. 1. Kapitel. *Die Kohlenwasserstoffe.* Folgende Überlegungen führen Verfasser

zu einer allgemein gültigen und gute Resultate liefernden empirischen Formel. Berechnet man für Methan CH_4 die Molekulardichte als Summe derjenigen seiner Bestandteile (kristallisierter C = 67,0, H = 0,967), so erhält man MD^t_{Na} = 70,86, der vom beobachteten Wert 43,56 um 27,3 abweicht. Die Differenz beim C_2H_6 = 2.27,3 + 3,90, diejenige beim C_3H_8 = 3.27,3 + 3,80, oder allgemein beträgt sie für die Reihe C_nH_{2n+2} n.27,3 + 3,87 oder MD = n.C + (2n + 2) H — 27,3.n — 3,87, woraus MD = 39,7 n + (2 n + 2) H — 3,87. Die Zahl 27,3 ist, nach Meinung des Verfassers, dem Einfluß der Bindung des C- mit den H-Atomen zuzuschreiben, während 3,87 = 4.H die Veränderung der Molekulardichte in Abhängigkeit der Kohlenstoffbindung beim Hinzutritt der CH_2-Gruppe zeigt. Für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} ergibt sich auf analoge Weise MD = 39,7 n + 2 n H — 3,87 — 5,80, worin 5,80 = 6.H der doppelten Kohlenstoffbindung Rechnung trägt. Bei den Benzolkohlenwasserstoffen kommt noch ein weiteres Inkrement hinzu, das die Ringschlußbildung zum Ausdruck bringt, so daß Verfasser hier eine Formel aufzustellen vermag, die zugleich auch den vielfach angenommenen drei Äthylenbindungen im Kern gerecht wird und somit die Ansicht von Kekulé und Erlenmeyer bestätigt. MD = 39,7 n + (2 n — 6) H — 3,87 — 3.5,80 + 8,70. Der Wert 8,70 hat das positive Vorzeichen und ist neun H-Atomen äquivalent. Analog erhält man für die hydrierten Benzole:

C_nH_{2n-4} . . . . MD = 39,7 n + (2 n — 4) H — 3,87 — 2.5,80 + 8,70,
C_nH_{2n-2} . . . . MD = 39,7 n + (2 n — 2) H — 3,87 — 5,80 + 8,70,
C_nH_{2n} . . . . . . MD = 39,7 n + 2 n H — 3,87 + 8,70.

Den Einfluß der Acetylenbindung findet Verfasser ausgedrückt durch das Inkrement — 3,88 = 4 H und es gilt für C_2H_2 ... MD = 39,7 n + (2 n — 2) H — 3,87 — 3,87, ebenso für das Dipropargyl C_6H_6 die Formel: MD = 39,7 n + (2 n — 6) H — 3,87 — 2.3,87. Endlich übt auch die mittlere doppelte Bindung der Kohlenstoffatome im Naphtalinkern, die Verfasser mit dem Namen Naphtalinoäthylenbindung bezeichnet, einen besonderen Einfluß aus, der durch die Zahl — 25,14 = 26.H zum Ausdruck kommt und gilt somit für das Naphtalin und seine Homologen nachstehende Gleichung: MD = 39,7 n + (2 n — 12) H — 3,87 — 4.5,80 — 25,14 + 2.8,70. Auf Grund obiger Entwickelung kommt Verfasser zu folgender allgemeinen Formel: MD = 39,7 n + (2 n + m) . 0,967 — 3,87 + a . 8,7 — b . 5,8 — b' . 25,14 — c . 3,87 oder MD = 39,7 n + (2 n + m — 4) H + a.9 H — b.6 H — b'.26 H — c.4 H. Die Größe des Inkrements (a bis $c = x$) kann schon

im voraus für die einzelnen theoretisch möglichen Verbindungen berechnet werden und ist vom Verfasser eine Tabelle zusammengestellt worden, die die Feststellung der Konstitutionsformeln erleichtert. Verfasser prüft die Formel an einer großen Reihe mitunter recht komplizierter Beispiele und findet sehr gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten. Es sei ein besonders charakteristischer Fall herausgegriffen, der spezielles Interesse beanspruchen darf. Das von Tolloczko[1]) aus Menthol und H_2SO_4 dargestellte Menthomenthen, dessen angegebene Konstitution Verfasser bestätigt fand, wird stets von einer bedeutenden Menge seines polymeren $C_{20}H_{36}$ begleitet, doch konnte für letztere keine Konstitutionsformel festgestellt werden. Bestimmt wurden die Werte $n_D^{22} = 1,4841$ und $d = 0,8501$, daraus berechnet sich $MD_{Na}^{22} = 848,64$. Der empirischen Formel nach gehört er zur Reihe C_nH_{2n-4} und somit berechnet sich: $MD = n . 39,7 + (2n-4)H - 3,87 + x = 824,94 + x$, woher $x = + 23,7$. Theoretisch sind vier Fälle der Kohlenstoffbindung möglich und zwar: 1. $3P = +26,1$; 2. $2P + F = +11,6$; 3. $P + 2F = -2,9$; 4. $3F = -17,4$, worin P die Ringbildung und F Äthylenbindung bedeutet. Zweifelsohne entspricht das *Dimenthen* dem ersten Fall und kann seine Bildung folgendermaßen veranschaulicht werden:



Die chemischen Eigenschaften bestätigen obige Formel. Ebenso vermag Verfasser die auf rein chemischer Basis angenommene Konstitution der Terpene und ihre Einteilung in zwei Gruppen der Schemata



zu bestätigen, während er für die Sesquiterpene, Kadinen und Kariophilen im Gegensatz zu Wallach[2]) eine Doppelbindung und drei Kohlenstoffringe als einzig mögliche Konstitution findet. *Lj.*

A. Ladenburg und C. Krügel. Über die spezifischen Gewichte der flüssigen Luft und einiger anderer flüssiger Gase[3]). —

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 39. — [2]) Ann. Chem. 271, 288 und 279, 394; JB. f. 1892, S. 1021; f. 1894, S. 1767. — [3]) Ber. 32, 46—49.

Die Verfasser benutzen eine Mohrsche Wage und Glasstäbchen von genau bekanntem spezifischen Gewicht. Die Korrektur für die Reduktion auf das Vakuum und für die Kontraktion des Schwimmers (etwa + 0,005) wird nicht angebracht.

			spez. Gew.
Frisch kondensierte flüssige Luft	53,8 Proz.	O_2	0,995
nach einigen Stunden	64,2 „	O_2	1,029
nach einigen Tagen	93,6 „	O_2	1,112
Sauerstoff	100,0 „	O_2	1,105—1,108

(Temperatur — 183 bis — 188°).

Olszewsky fand für Sauerstoff bei — 181,4° 1,110 bis 1,137. Die Gasdichte des Rückstandes der flüssigen Luft ist 1,7 Proz. größer als die des Sauerstoffs. Flüssige Luft von der Zusammensetzung der atmosphärischen würde bei ihrem Siedepunkte ein spezifisches Gewicht von 0,87 bis 0,90 haben. Das spezifische Gewicht des Äthylens beim Schmelzpunkt (— 169°) ist 0,6585, beim Siedepunkt (— 105,4°) 0,5710. Das aus Natriumacetat und Baryumoxyd hergestellte Methan ist inhomogen; in flüssiger Luft scheidet es einen festen Körper (C_2H_4?) ab und siedet inkonstant, zwischen — 160 und — 174°. *W. A. R.*

A. Ladenburg und C. Krügel. Über die spezifischen Gewichte einiger verflüssigter Gase[1]. — Die vorstehenden Zahlen sind durchgängig kleiner als die von Dewar[2]) mit einem Senkkörper aus Silber gefundenen. Die Verfasser prüfen ihre Zahlen nach der Dewarschen Methode nach und finden bei Benutzung des von Fizeau angegebenen Ausdehnungskoeffizienten ähnliche Zahlen wie Dewar:

O_2 1,134 (Dewar 1,1375)

Luft von 53,6	Proz.	O_2	1,015	Äthylen 0,6095
„ „ 72,15	„	O_2	1,068	
„ „ 94,4	„	O_2	1,133	

Die Dichte der flüssigen Luft ändert sich in dem untersuchten Intervall dem Prozentgehalt an Sauerstoff proportional; durch Extrapolation findet man, daß Luft mit 20,9 Proz. Sauerstoff ein spezifisches Gewicht von 0,92 und stickstofffreier Luftsauerstoff 1,149 hat. Flüssiger Stickstoff und Sauerstoff mischen sich fast ohne Volumenänderung. Die Dichte des flüssigen Stickstoffs würde sich in Übereinstimmung mit Olszewski zu 0,86 ergeben. Schließlich bestimmen die Verfasser den Ausdehnungskoeffizienten des Glases, indem sie ihn mit Hilfe der flüssigen Luft auf den als bekannt angenommenen von Silber beziehen. Sie finden für

[1]) Ber. 32, 1415—1418. — [2]) JB. f. 1897, S. 572.

gewöhnliches Glas 0,000031, für Jenaer Glas 0,000018, also von den für Zimmertemperatur geltenden Werten (0,000020 bis 0,000025) nicht so verschieden, um die Differenzen gegen die in der vorstehenden Arbeit angegebenen Zahlen zu erklären. *W. A. R.*

J. J. van Laar. Über die teilweise Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle[1]). — Nach Ramsay und Shields sind Wasser, die Alkohole und die organischen Säuren partiell assoziiert. Verfasser behandelt die Frage der Assoziation thermodynamisch und zeigt, daß es sich um konstante chemische Verbindungen von der Form R_θ handelt. Er leitet die Formel für das Dissoziationsgleichgewicht ab und differenziert sie nach der Temperatur; so drückt er die molekulare Dissoziationswärme (auf ein einfaches Molekül berechnet) als Funktion der Temperatur, des Assoziationsgrades und der Zahl θ aus und findet für Wasser und Alkohol zwischen 0 und 60° ganz konstante Zahlen (+ 1930 Kal.), wenn er $\theta = 2$ setzt. Für höhere Temperaturen steigt die Dissoziationswärme. Erst bei 200° bestehen beide Flüssigkeiten aus normalen Molekeln. Für Methylalkohol und Essigsäure scheint $\theta = 3$ zu sein. Die Dissoziationswärmen sind nicht konstant, vielleicht weil die Dissoziation stufenweise erfolgt. Aus der beim Mischen von Äthylalkohol und Wasser auftretenden Kontraktion berechnet der Verfasser unter der Voraussetzung, daß sich die Molekularvolumina der vier Molekelarten beim Mischen nicht ändern, und mit einigen Vernachlässigungen, daß sich das Volumen von 18 g Wasser bei der Assoziation um 8,44 ccm vergrößert, dasjenige von 46 g Äthylalkohol bei demselben Vorgang um etwa 2 ccm. Aus der Superposition der Ausdehnung und der Dissoziation resultiert, daß die Dichte des Wassers durch ein Maximum geht. Der Verfasser berechnet das spezifische Volumen der Doppelmolekeln des Wassers bei 15,56° zu 1,098, das der einfachen Molekeln zu 0,629 ccm. Das Volumen der einfachen Molekeln möge sich mit steigender Temperatur nach der Gleichung: $v_t = v_0\ (1 + at + bt^2 + ct^3)$ ändern. Aus der bekannten Ausdehnung des Molekelgemisches zwischen 0 und 10° und der Änderung des Assoziationsgrades mit der Temperatur berechnet der Verfasser a zu 953×10^{-6}, ein Wert, der sich bei anderen nicht assoziierten Körpern mit ähnlicher kritischer Temperatur (330 bis 380°) wiederfindet. Die Werte von b und c sind unsicherer. Auch für den Äthylalkohol ergibt sich ein Wert (1120×10^{-6}), der denen von ähnlichen normalen Flüssigkeiten naheliegt. *W. A. R.*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 1—16; vergl. JB. f. 1898, S. 37.

Clarence L. Speyers. Molekulargewicht von Flüssigkeiten III[1]). — Der Verfasser wendet, wie früher[2]), die Gleichung:

$$\frac{n_1}{n_1 + n} = \frac{p - p'}{p}$$

auf verdünnte und höchstkonzentrierte Lösungen an und berechnet aus den von Lehfeldt[3]) bestimmten Dampfdrucken in Gemischen von Benzol- resp. Toluol mit Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol die Molekulargewichte der „gelösten“ Substanzen. Er kommt zu folgenden Schlüssen: In den Gemischen Benzol-Tetrachlorkohlenstoff und Toluol-Tetrachlorkohlenstoff haben die Substanzen in allen Mischungen das normale Molekulargewicht. Dagegen ist Alkohol in Benzol bei allen Konzentrationen stark assoziiert, bei Toluol scheint es in ganz verdünnten Lösungen das normale Molekulargewicht zu haben, in konzentrierteren assoziiertes. Entsprechend ist Toluol in Alkohol bei kleinen Konzentrationen normal, bei großen assoziiert, Benzol bei allen Konzentrationen in Alkohol assoziiert. *W. A. R.*

Clarence L. Speyers. Van 't Hoffs Gleichung und das Molekulargewicht von Flüssigkeiten[4]). — Die beiden Gleichungen:

$$\frac{n}{N + n} = \frac{p - p'}{p} \quad \text{und} \quad \frac{n}{N} = lg\ nat\ \frac{p}{p'}$$

sind für verdünnte Lösungen identisch, für konzentrierte geben sie total verschiedene Werte; und zwar führt die zweite häufig zu ganz absurden Molekulargewichten, während die erste bis zu einer „Lösung“, in der 90 Proz. aller Molekeln als gelöste Substanz angenommen sind, brauchbare Werte gibt. Der Verfasser erdenkt einen isothermen Kreisprozeß für beliebig konzentrierte Lösungen und erhält auch für diese die zweite, von van 't Hoff nur für äußerst verdünnte Lösungen abgeleitete Formel. Die absurden Konsequenzen, zu denen die Formel führt, lassen sich also nur durch die Annahme erklären, daß die Gesetze vom osmotischen Druck auf die herangezogenen Experimente nicht anwendbar sind. *W. A. R.*

R. Abegg und W. Seitz. Dielektrizitätskonstanten und Aggregatzustandsänderungen von Alkoholen bis zu tiefsten Temperaturen[5]). — Die Verfasser prüfen mit Hilfe der Nernstschen Methode eine von Abegg 1897[6]) aufgestellte Interpolations-

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 282—287. — [2]) JB. f. 1898, S. 37. — [3]) JB. f. 1898, S. 38, 39. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 725—732. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 242—248. — [6]) Ann. Phys. [N. F.] 60, 54; JB. f. 1897, S. 245.

formel für die Änderungen der Dielektrizitätskonstante mit der absoluten Temperatur nach. Die (rein empirische) Formel lautet:

$$D = D_0 e^{-\frac{T}{190}},$$

worin D_0 die Dielektrizitätskonstante beim absoluten Nullpunkt bedeutet. Die Verfasser untersuchen Amyl-, Isobutyl, Propyl-, Äthyl- und Methylalkohol, sowie Nitrobenzol bis zur Temperatur der flüssigen Luft hinunter. Die Beobachtungen lassen sich durch die Formel sehr gut wiedergeben. Die glasig oder kristallinisch feste Modifikation der Alkohole zeigt *dieselbe* — stets sehr kleine — Dielektrizitätskonstante. Die höheren Alkohole — vom Äthylalkohol an — gehen zwischen dem zähflüssigen und glasig oder kristallinisch festen Zustand durch einen Übergangszustand, indem sie inhomogen sind und keine Messung zulassen. Beim Gefrieren findet stets Kontraktion statt. Einige Alkohole ließen sich unterkühlen; doch ließ sich die zu dem größten Wert der Dielektrizitätskonstante zugehörige Temperatur nicht bestimmen, nur aus der Formel berechnen. Theoretisch begründen läßt sich die Exponentialformel nicht; die bekannten Formeln $(\sqrt{D} - 1)\, v = k_1$ und $\frac{D-1}{D+2}\, v = k_2$ führen zu ganz anderen (unbrauchbaren) Formeln für $-dD/dT$. Das starke Anwachsen der Dielektrizitätskonstanten mit sinkender Temperatur kann man durch Polymerisation nicht erklären, da sich auch Nitrobenzol und Äther, die nach Ramsay und Shields wenigstens bei höheren Temperaturen normal sind, den Alkoholen analog verhalten. *W. A. R.*

G. Tammann. Über die Viskosität unterkühlter Flüssigkeiten [1]. — Die Viskosität ist kein Kriterium für den festen Zustand mehr, seit man fließende Kristalle kennt und die „festen" amorphen Körper als unterkühlte Flüssigkeiten erkannt hat, da bei dem Übergang aus dem flüssigen in den amorphen Zustand keine diskontinuierliche Änderung der Eigenschaften auftritt. Der Verfasser verfolgt Flüssigkeitseigenschaften, namentlich die Viskosität, vom Schmelzpunkt der Kristalle bis in das Gebiet sehr hoher Viskosität hinunter. Die Viskosität ändert sich in einem gewissen Temperaturgebiet zwar sehr stark, aber nicht diskontinuierlich. Verfasser arbeitet mit Piperin (30 bis 95°; Schmelzp. 127°), Betol (0 bis 50°; Schmelzp. 95°), Alphol (3 bis 18°; Schmelzp. 80°), Peucedamin (—2 bis +10°; Schmelzp. 81°), Cocain (10 bis 29°; Schmelzp. 98°), Papaverin (47 bis 63°; Schmelzp. 147°),

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 16—32.

Traubenzucker (67 bis 83°; Schmelzp. 146°), Brucin (125 bis 141°; Schmelzp. 178°) und Rohrzucker (109 bis 125°; Schmelzp. 160°). Er bestimmt die Viskosität aus der Fallgeschwindigkeit einer kleinen Platinkugel in der Flüssigkeit (Formeln von Stokes und Jones) und aus der Bewegungsgeschwindigkeit eines dünnen Glasstabes, der durch eine konstante Kraft in der Flüssigkeit gehoben wird. Bei 90° ist Piperin 10^5 mal zäher, bei 40° 10^9 mal zäher als Wasser von 0°. Die Viskosität einer Flüssigkeit ändert sich im Erweichungsgebiet schneller als jede andere Eigenschaft. Abgesehen vom Betol und Traubenzucker ändert sich die Viskosität der verschiedenen Flüssigkeiten von einem bestimmten Wert an in nahezu gleicher Weise mit der Temperatur. Die Erweichung beginnt meist etwa 90° unter dem Schmelzpunkt. Zwischen der Temperatur der größten Kernzahl und dem Erweichungspunkt besteht keine deutliche Beziehung. Zwischen —16 und + 150° ändert sich der Ausdehnungskoeffizient des Betols gar nicht, obwohl das Betol bei 0° hart ist. Die Oberflächenspannung scheint beim Betol zwischen 40 und 95° mit fallender Temperatur linear zu wachsen. *W. A. R.*

Lösungen. Kryoskopie. Dissoziation.

F. Barmwater. Über das Wesen des osmotischen Druckes[1]. — Die Annahme, daß die Moleküle gelöster Stoffe sich in ähnlicher Weise frei wie die Gasmoleküle bewegen, erscheint dem Verfasser nicht plausibel, und er geht deswegen für die Erklärung des osmotischen Druckes von der Annahme einer Anziehung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem aus; der osmotische Druck ist dann ein Maß dieser Anziehung. Für die Ableitung einer *Zustandsgleichung der Lösungen*, analog der van der Waalsschen Gleichung für einfache Stoffe, wird zuerst der Ausdruck ermittelt, der die Anziehung der sämtlichen in der Lösung vorhandenen Moleküle aufeinander darstellt; sodann wird die „Volumenkorrektion" (van der Waals „*b*") berechnet. Führt man nun in die mit Hilfe der erwähnten Größen aufgestellte „Zustandsgleichung einer Lösung" den osmotischen Druck ein, unter der Annahme, daß derselbe ein Maß für die Attraktion zwischen Salz und Wasser sei, so erhält man schließlich nach ziemlich komplizierten Rechnungen für den osmotischen Druck einen Wert, der für stark ver-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **28**, 115—144.

dünnte Lösungen in das van 't Hoffsche Gesetz übergeht. Die Prüfung der Theorie erfolgt durch Berechnung des osmotischen Druckes zahlreicher Lösungen von Nichtelektrolyten aus den von Abegg ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen. Die Übereinstimmung ist gut. Um auch für Elektrolyte die Prüfung durchführen zu können, leitet der Verfasser zunächst theoretisch eine Gleichung für das elektrische Leitvermögen ab, die für verdünnte Lösungen in die von Kohlrausch aufgestellte Interpolationsformel $\mu = A - Bv^{-1/3}$ übergeht. Diese Gleichung, die für verdünnte Lösungen die Versuchsdaten gut darstellt, bei höheren Konzentrationen aber versagt, gestattet eine Berechnung des Dissoziationsgrades, mit dessen Hilfe dann auch der osmotische Druck von Elektrolyten nach der vom Verfasser aufgestellten Formel berechnet und an dem vorliegenden Versuchsmaterial geprüft werden kann. — Zur Erklärung der Tatsache, daß nur die schwachen Elektrolyte — nicht aber die starken — dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorchen, nimmt der Verfasser an, daß die Halbelektrolyte aus Doppelmolekülen bestehen, die zum Teil in Einzelmoleküle zerfallen sind und daß nur diese letzteren der elektrolytischen Dissoziation unterliegen. Der hiergegen zu erhebende Einwand, daß dann der osmotische Druck von Halbelektrolyten — bei Vernachlässigung der elektrolytischen Dissoziation — halb so groß wie der normale sein mußte, wird nach dem Verfasser durch die Annahme hinfällig, daß bei der *gewöhnlichen* — der elektrolytischen vorausgehenden — Dissoziation nicht die fortschreitende, sondern nur die rotierende Bewegung der Ionen vermehrt wird. *Kpl.*

N. Schiller. Die Bedeutung des osmotischen Druckes in der Thermodynamik der Lösungen [1]. — Die Untersuchung ist ihres rein mathematischen Inhaltes wegen nicht im Auszuge wiederzugeben. Folgende Punkte werden behandelt: 1. Zur Frage über die Änderung der Dampfspannung durch einen äußeren Druck an der Trennungsoberfläche. 2. Eine Einwendung gegen den die Verdünnungswärme der Lösungen betreffenden Satz von Kirchhoff. 3. Ein genauer Ausdruck für die Verdünnungswärme von Lösungen. 4. Die Lösungswärme des durch eine Flüssigkeit absorbierten Gases. 5. Das Gesetz von Babo und die damit verbundenen Beziehungen. *Kpl.*

Arthur A. Noyes. Die Beziehung zwischen osmotischer Arbeit und osmotischem Druck [2]. — In Gemeinschaft mit Abbot

[1]) Ann. Phys. 67, 291—306. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 220—224.

hatte der Verfasser früher[1]) den Volumenfaktor ΔV der osmotischen Arbeit berechnet und betont, daß derselbe kaum durch Verdünnungsversuche praktisch zu ermitteln sein würde. Auf eine Reklamation Dietericis hin kommt er nun auf die Beziehung von osmotischem Druck zur Arbeit zurück und bespricht die Frage nach der richtigen Behandlung der bei idealen Kreisprozessen häufig angenommenen unendlich kleinen Konzentrationsänderungen. Da die letzteren bei dem üblichen zur Ableitung der Beziehung zwischen Dampfdruck und osmotischem Druck dienenden Kreisprozeß nie gleich 0 werden, so wäre es zweckmäßiger, die Entziehung des Lösungsmittels so ausgeführt zu denken, daß überhaupt keine Konzentrationsänderung stattfindet. Von diesem Standpunkte aus sind Dietericis Rechnungen[2]) nicht einwandsfrei und es stimmen auch seine experimentell an Schwefelsäurelösungen bestimmten Volumenänderungen bei osmotischen Prozessen nicht mit dem vom Verfasser theoretisch berechneten überein. *Kpl.*

C. Dieterici. Die Beziehung zwischen osmotischer Arbeit und osmotischem Druck[3]). — Der Verfasser polemisiert zunächst gegen die im vorstehenden Referat dargelegten Anschauungen von Noyes; er sucht sodann nachzuweisen, daß des letzteren „theoretische Betrachtungen unrichtig abgeleitet und auf physikalisch nicht realisierbaren Vorstellungen beruhen"; schließlich entwickelt er eine theoretische Auffassung, die zu einer richtigen Behandlung des Noyesschen Gedankens führt. *Kpl.*

Alexander Poehl. Über eine Beziehung zwischen den intraorganischen Oxydationsvorgängen und der Erzeugung kinetischer Energie im Organismus[4]). — Poehl hat bereits mehrfach auf die Tatsache hingewiesen, daß gewisse *Mineralwässer* erhebliche *osmotische Drucke* besitzen (bis zu 8,07 Atm. in einem der angeführten Fälle), und daß durch den Genuß derselben auch der *osmotische Druck des Harnes* eine Vergrößerung erfährt. Die *therapeutische Wirkung* der Mineralwässer scheint also darin zu bestehen, daß der Zirkulation des Blutes und der Lymphe kinetische Energie zugeführt wird. Ebenso steigt der osmotische Druck des Harnes an durch den Genuß des *Sperminchlorhydrates*. Gleichzeitig ist dann auch ein bedeutender Zuwachs des Gehaltes an Chloriden im Harn zu konstatieren, ferner eine Steigerung der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **23**, 60; JB. f. 1897, S. 81. — [2]) Ann. Phys. **50**, 67—69; JB. f. 1894, S. 50. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **29**, 139—146. — [4]) Compt. rend. **128**, 1046—1047.

intraorganischen Oxydationsvorgänge oder der Ausnutzung des zugeführten Stickstoffes. Im letzten Grunde scheint dies auch darauf zu beruhen, daß die löslichen Zersetzungsprodukte des Eiweiß infolge der lebhafteren Blutzirkulation bei wachsendem osmotischen Druck leichter und schneller aus den Gefäßen abgeführt werden. *R.*

A. Ponsot. Direkte Messung des osmotischen Druckes von sehr verdünnten Natriumchloridlösungen [1]). — Aus direkten Messungen des osmotischen Druckes von Natriumchloridlösungen mit 110 mg Substanz im Liter bei 11,8° ergaben sich Werte von *i*, die von 1,76 bis 1,81 schwankten. Diese Zahlen sind in Übereinstimmung mit Pickerings Gefrierpunktsmessungen, sie weichen aber von Raoults Ergebnissen ab. Der Verfasser verteidigt die Ansicht, daß der Grenzwert von *i* wesentlich kleiner sei als 2. *Kpl.*

Thomas Ewan. Der osmotische Druck konzentrierter Lösungen [2]). — Die vorliegende Untersuchung wurde ausgeführt in der Absicht, zu allgemeineren Gesetzmäßigkeiten für die *Abhängigkeit des osmotischen Druckes konzentrierter Lösungen von der Konzentration* zu gelangen. Als Versuchsobjekte dienten Rohrzuckerlösungen. Berechnet wurde der osmotische Druck aus den Gefrierpunktserniedrigungen nach einer auch für konzentrierte Lösungen gültigen Formel, die der Verfasser mit Hilfe eines Kreisprozesses ableitet. Zur Auswertung dieser Formel ist erforderlich die Kenntnis des *Gefrierpunktes der Lösung*, der *Verdünnungswärme*, des *Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme* und der *Volumenänderung bei der Verdünnung*; ferner müssen bekannt sein Schmelzwärme und spezifische Wärme des festen und flüssigen Lösungsmittels und dessen Schmelzpunkt. Von diesen Daten wurden die Gefrierpunkte der konzentrierten Zuckerlösungen sowie einige Verdünnungswärmen neu bestimmt, die anderen wurden aus älteren Bestimmungen berechnet. — Der Verfasser bestimmte nun nicht direkt den osmotischen Druck, sondern zunächst den Differentialquotienten des osmotischen Druckes nach der Temperatur $\partial P / \partial T$, eine Funktion, die praktisch von der Temperatur unabhängig ist. Für diese Größe ließ sich eine *empirische* Formel aufstellen, welche für $\partial P / \partial T$ zu Werten führte, die mit den aus den Versuchsdaten berechneten gut übereinstimmten. Unter Anwendung dieser Formel ergab sich dann für den osmotischen Druck konzentrierter Lösungen ein Ausdruck, der eine gewisse Analogie mit der Gasgleichung von van der Waals zeigt, dessen Prüfung aber aus Mangel an Daten noch nicht ausführbar ist. —

---

[1]) Compt. rend. 128, 1447—1448. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 22—34.

Die oben erwähnte empirische Formel für $\partial P / \partial T$ kann auch in Verbindung mit der Gleichung, die den Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunktserniedrigung angibt, zur Ermittelung des Molekulargewichtes von Zucker in konzentrierter Lösung dienen. Die berechneten Werte weichen von dem theoretischen Molekulargewicht 342 nur wenig ab. *Kpl.*

K. Schreber. Experimentalbeitrag zur Theorie des osmotischen Druckes[1]). — Von dem „Luftdruck" im gewöhnlichen Sinne ist zu unterscheiden der „Winddruck", der nach der kinetischen Gashypothese dadurch charakterisiert ist, daß der Mittelwert der Geschwindigkeitskomponenten der Moleküle in *einer* Richtung verschieden ist von den beiden anderen Mittelwerten, während bei Fehlen des Winddruckes alle drei Mittelwerte gleich groß sind. Überträgt man diese Anschauung auf Lösungen, so müßte ein dem Winddruck analoger Druck zu beobachten sein, sobald es gelänge, die *eine* Geschwindigkeitskomponente der gelösten Molekel im Verhältnis zu den beiden anderen zu vergrößern. Diese Möglichkeit ist nun gegeben beim Hindurchschicken eines elektrischen Stromes durch eine Elektrolytenlösung, die durch eine für das *eine* Ion undurchlässige Wand in zwei Teile getrennt ist; es wird dann die senkrecht zur Membran stehende Geschwindigkeitskomponente des nicht hindurch gehenden Ions verändert und es zeigt sich an den beiden Seiten der Membran eine scheinbare Differenz der osmotischen Drucke, die dem Druck des Ionenwindes entspricht. Für die Größe des letzteren läßt sich aus kinetischen Vorstellungen ein Näherungswert ableiten, welcher zeigt, daß der „Ionenwinddruck" dem wirksamen Potentialgefälle und dem Partialdruck der nicht hindurchgelassenen Ionen proportional ist. Zur experimentellen Prüfung dieser Forderung wurde eine Pfeffersche osmotische Zelle verwendet, durch die ein Strom geschickt werden konnte. Änderungen des osmotischen Druckes konnten am Flüssigkeitsmeniskus in einer Kapillare beobachtet werden. Als Maß des Ionenwinddruckes diente die Änderung des hydrostatischen Druckes im äußeren Gefäß, die erforderlich war, die Bewegung des Meniskus im Kapillarrohre zu kompensieren. — Als Lösungen konnten nur Zink- und Kupfersalze in Betracht kommen, da an den Elektroden jede Gasentwickelung vermieden werden muß; es wurden die Nitrate gewählt, weil der Vereinfachung wegen das Anion die Membran (Ferrocyankupfer, Ferrocyanzink) passieren sollte. Bei den qualitativen Versuchen wurde

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **31**, 79—95.

in Kupfernitrat- und Zinknitratlösungen auf der der Anode zugekehrten Seite der Membran ein positiver Winddruck gefunden; bei Kaliumsulfatlösungen (in die der Strom durch Zinkelektroden in Zinksulfatlösung eingeleitet wurde) war der Druck auf der Kathodenseite positiv; bei Kupfersulfat war keine bestimmte Druckrichtung festzustellen. Dies steht im Einklange mit der obigen Hypothese, denn die Membran ist undurchlässig für $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und SO_4''. — Die quantitativen Versuche zeigten zunächst, daß der Ionenwinddruck proportional ist dem angewendeten Potentialgefälle; dagegen ließ sich über die theoretisch geforderte Proportionalität desselben zum Partialdruck der Kationen nichts ermitteln, weil verschieden konzentrierte Lösungen in *einer* Zelle nicht benutzt werden konnten und sich zeigte, daß der Winddruck sehr stark bei verschiedenen osmotischen Zellen wechselte, ohne daß eine Ursache hierfür aufzufinden war. Da überdies die Größenordnung des theoretisch berechneten Winddruckes von den beobachteten Werten außerordentlich stark abweicht, so existiert keine Aussicht, zwischen Hypothese und Experiment Übereinstimmung zu finden und der Verfasser kommt zu dem Schlusse, daß die kinetische Hypothese der Gase nicht auf den osmotischen Druck der Lösungen angewendet werden darf. *Kpl.*

B. Moritz. Über praktische Anwendbarkeit semipermeabler Membranen [1]. — Der Verfasser schlägt vor, semipermeable Membranen, besonders Niederschlagsmembranen, zu analytischen Trennungen zu verwenden. — Zur Konzentration leicht zersetzbarer Lösungen kann man diese Membranen verwenden, indem man die zu konzentrierende Lösung durch die Membran von einer sehr konzentrierten Salzlösung trennt, welche durch die Membran hindurch das Wasser aufnimmt. *Kpl.*

H. M. Goodwin und George K. Burgers. Über den osmotischen Druck einiger ätherischer Lösungen und seine Beziehung zum Boyle-van 't Hoffschen Gesetz [2]. — Die vorliegende Mitteilung bildet eine Fortsetzung der Untersuchung von Noyes und Abbot [3]; zur Prüfung des Boyle-van 't Hoffschen Gesetzes für Lösungen von 0,01- bis 1,0-Normalität sollte der osmotische Druck aus Messungen der Dampfspannungserniedrigung der Lösungen bestimmt werden. Als Lösungsmittel diente Äthyläther, der bei 12,90° unter einem Druck von 38,184 ccm Quecksilber siedete. Zur Dampfspannungsmessung wurde eine dynamische

[1]) Chemikerzeit. **23**, 400—401. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **28**, 99—114. — [3]) Daselbst **23**, 72; JB. f. 1897, S. 81.

Methode benutzt, bei der die Lösung bei der gleichen Temperatur wie das Lösungsmittel siedete und der dazu erforderliche Druck gemessen wurde; so ergab sich direkt die Spannungserniedrigung, aus der nach bekannter Formel der osmotische Druck zu berechnen ist. Die Temperaturmessung erfolgte durch Platinwiderstandsthermometer. Es kamen zur Anwendung Lösungen von *Naphtalin*, *Benzophenon* und *Diphenylamin*, bei denen in den angegebenen Konzentrationsgrenzen die osmotischen Drucke von etwa 1 bis 25 Atmosphären variierten. — Eine Prüfung der Änderung des Produktes PV mit dem Druck zeigte, daß alle diese Substanzen in Lösung sich wie ein unvollkommenes oder leicht komprimierbares Gas verhalten, da der Wert PV mit steigendem Druck abnimmt. Beim Diphenylamin scheint PV bei etwa 18 Atmosphären ein Minimum zu besitzen, mindestens wird von diesem Punkte an das Produkt konstant. Dies Verhalten ist unabhängig von der Art der Berechnung der Konzentration. Besonders bemerkenswert ist, daß die größten Abweichungen vom theoretischen Wert des Produktes PV bei den verdünntesten Lösungen gefunden wurden, während die Theorie das Umgekehrte erwarten läßt. Hierfür ist noch keine Erklärung möglich. — Da das von Noyes und Abbot untersuchte Azobenzol sich in Lösungen ziemlich wie ein *vollkommenes* Gas verhält, so folgern die Verfasser, daß jede Substanz in Lösung ihre eigene spezifische Zustandsgleichung für Temperatur, osmotischen Druck und Volumen besitzt, genau so wie dies für mehr oder weniger leicht kompressible Gase zutrifft. Stoffe, welche den permanenten Gasen entsprechen, scheinen eher die Ausnahme als die Regel zu bilden. *Kpl.*

C. Dieterici. Über die Dampfdrucke verdünnter wässeriger Lösungen bei 0° C[1]). — Bei einer Besprechung der älteren Dampfdruckmessungen des Verfassers[2]) hatte Abegg die Vermutung ausgesprochen, daß die damals verwendete Methode einen Fehler enthalten habe. Es wurden deswegen mit einem verbesserten Apparate die früheren Messungen wiederholt, wobei sich zeigte, daß wohl einzelne der früheren Beobachtungen infolge der *Adsorption von Wasserdampf* an den Glaswandungen entstellt sein konnten, daß aber methodische Fehler nicht vorhanden waren. Zur Beobachtung kamen die *Dampfspannungen* von $^1/_1$-Normal- bis $^1/_{10}$-Normallösungen von *Schwefelsäure*, *Natriumchlorid*, *Rohrzucker*, *Glycerin* und *Harnstoff*. Die Unsicherheit der Messungen wird im wesentlichen bedingt durch Temperaturdifferenzen (im

[1]) Ann. Phys. 67, 859—870. — [2]) Daselbst 62, 616—643; JB. f. 1898, S. 54.

Mittel 0,0015° C) der verglichenen Flüssigkeitsreservoire. Der Fehler der Dampfdruckbeobachtungen beträgt im Mittel ± 0,001 mm Hg. — Im angegebenen Konzentrationsintervall ist bei Kochsalzlösungen die molekulare Dampfdruckerniedrigung fast völlig konstant, was — auch quantitativ — in Übereinstimmung ist mit der von Raoult festgestellten Konstanz der molekularen Gefrierpunktserniedrigung. Ebenso konnte der Verfasser — gleichfalls in Übereinstimmung mit Raoult — seinen früheren Schluß bestätigen, daß die molekularen Dampfdruckverminderungen im untersuchten Konzentrationsintervall für verschiedene Nichtelektrolyten deutlich verschieden sind. *Kpl.*

R. A. Lehfeldt. Bemerkung über den Dampfdruck von Lösungen flüchtiger Substanzen[1]. — Sind π_A und π_B die Dampfdrucke der Flüssigkeiten A und B, p der Dampfdruck des Gemenges, ζ das Verhältnis der Molenzahl von A zur Molenzahl von B in der Flüssigkeit, η der entsprechende Wert im Dampf, so gibt nach Nernst, wenn ζ klein, also B Lösungsmittel ist:

$$\frac{p}{\pi_B} = \frac{1-\zeta}{1-\eta} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

In Worten besagt diese Formel: „Wenn eine flüchtige Substanz in einer Flüssigkeit aufgelöst wird, so ändert sich der Dampfdruck der Flüssigkeit im Verhältnis des Molenbruches des Lösungsmittels in der Flüssigkeit zu dem betreffenden Molenbruch im Dampf." Für eine verdünnte Lösung von B in A geht (1) über in

$$p : \pi_A = \zeta : \eta \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Zur Prüfung dieser Beziehungen wurden *Gemische* von *Alkohol mit Benzol* und *Toluol* sowie von *Tetrachlorkohlenstoff* mit *Benzol* und *Toluol* untersucht. Bei den letzteren Gemischen war die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten ζ-Werten in ziemlich weitem Konzentrationsintervall hinreichend; bei den alkoholhaltigen Flüssigkeiten sind die Formeln (1) und (2) nicht mehr anwendbar, wenn der Betrag des gelösten Stoffes wenige Prozente übersteigt. *Kpl.*

S. L. Bigelow. Eine Vereinfachung des Beckmannschen Siedepunktapparates[2]. — Alle Vorrichtungen, die am Beckmannschen Apparate angebracht sind, um konstantes Sieden zu erzielen, werden überflüssig, wenn man die Flüssigkeit elektrisch heizt. Zur Heizung dient ein zur dünnen Spirale aufgewickelter Platindraht von 0,1 mm Durchmesser, durch den etwa 2 Amp. hindurch-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 498—500; Phil. Mag. 48, 215. — [2]) Amer. Chem. J. 22, 280—287.

gehen. Die elektrische Verbindung mit dieser Platinspirale wird durch zwei im Stopfen des Siedeapparates steckende, mit eingeschmolzenen Drähten versehene Glasröhren hergestellt. Abgesehen von der Vereinfachung des Apparates wird durch die elektrische Heizung jede Überhitzung der Siedeflüssigkeit vermieden. — Siedeversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln, sowie einige Molekulargewichtsbestimmungen zeigen die Brauchbarkeit des Apparates. *Kpl.*

Garnett Ryland. Beitrag zum Studium der flüssigen Gemische mit konstantem Siedepunkte [1]). — Eine gelegentliche Beobachtung zeigte, daß *Methylalkohol und Benzol* ein konstant siedendes Gemisch liefern. Es wurde deswegen dieses System und das analoge Paar *Aethylalkohol-Benzol* bei wechselnden Drucken der Destillation unterworfen und die Zusammensetzung des jeweilig konstant siedenden Teiles bestimmt.

Methylalkohol-Benzol.

Druck mm Hg	Siedepunkt der analysierten Fraktion	Zusammensetzung des konstant siedenden Gemisches	
		Prozent Methylalkohol	Prozent Benzol
770	58°	38,4	61,6
760	57,5 bis 58°	39,0	61,0
400	40°	36,8	63,2
392	39,5°	35,7	64,3
223	25°	33,2	66,8

Äthylalkohol-Benzol.

Druck mm Hg	Siedepunkt der analysierten Fraktion	Zusammensetzung des konstant siedenden Gemisches	
		Prozent Äthylalkohol	Prozent Benzol
769	67 bis 68°	31,4	68,6
763	67 „ 68°	32,3	67,7
421	50 „ 51°	28,2	71,8
423	50 „ 51°	27,6	72,4
241	34,5 „ 35,5°	23,3	76,7
243	34,5 „ 35,5°	23,4	76,6

[1]) Amer. Chem. J. 22, 384—396.

Im Anschluß an diese Bestimmungen wurde eine große Anzahl von Flüssigkeitspaaren (nur vollständig mischbare Flüssigkeiten) auf ihre Fähigkeit geprüft, bei bestimmter Zusammensetzung einen konstanten Siedepunkt zu zeigen. Von den 80 untersuchten binären Gemischen destillierten 45 bei konstanter Temperatur beim oder unterhalb des Siedepunktes der stärker flüchtigen Flüssigkeit; nur bei wenigen konstant siedenden Gemischen lag der Siedepunkt höher als der der leichter flüchtigen Komponente. Nach diesen Versuchen scheint die Bildung konstant siedender Flüssigkeitsgemische sehr häufig zu sein. — Während bei der Destillation zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten die übergehenden Mengen im Verhältnis der Produkte aus Dampfdichte und Dampfspannung stehen, wird dies Verhältnis, wie die Versuche des Verfassers zeigen, bei mischbaren Flüssigkeiten wesentlich durch die gegenseitige Einwirkung derselben modifiziert. *Kpl.*

J. K. Haywood. Einige Siedepunktskurven[1]. — Es wurden die vollständigen Siedepunktskurven der Gemische von *Benzol* mit *Chloroform*, *Kohlenstofftetrachlorid*, *Äther*, *Aceton* und *Methylalkohol*, ferner von *Methylalkohol* mit *Äthylalkohol*, *Kohlenstofftetrachlorid* und *Äthyläther* bei Atmosphärendruck festgestellt. Die Kurven für Gemische von Benzol und Methyl- resp. Äthylalkohol haben Minima bei 58,3° resp. 68°. Das Minimum der Siedepunktskurve von Methylalkohol und Kohlenstofftetrachlorid liegt bei 55,95° (unter 765,5 mm); das Gemisch enthält dann 18,4 Proz. Methylalkohol. Alle anderen hier untersuchten Siedepunktskurven zeigen weder Maximum noch Minimum. Es konnte allgemein der Satz bestätigt werden, daß bei Flüssigkeitsgemischen, deren Komponenten nahe zusammenliegende Siedepunkte haben, die Ausbildung eines Maximums oder Minimums in der Siedepunktskurve begünstigt wird; chemische Ähnlichkeit der Komponenten modifiziert dies Verhalten jedoch wesentlich. Auch ein anderer bereits früher[2] aufgestellter Satz konnte weiter gestützt werden, nämlich, daß die Gestalt einer Siedepunktskurve nicht erheblich geändert wird, wenn die *eine* Komponente des Flüssigkeitsgemisches durch einen chemisch ähnlichen Stoff ersetzt wird. *Kpl.*

G. Oddo und E. Serra. Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride[3]. — Bei der Molekulargewichtsbestimmung einiger anorganischer Chloranhydride zeigte sich, daß die gemessene Größe je nach dem Lösungsmittel, event. auch bei der

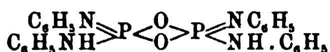
[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 994—1001. — [2]) J. physic. Chem. 3, 317. — [3]) Gazz. chim. ital. 29, II, 318—329; Accad. dei Lincei Rend. 8, II, 244.

kryoskopischen und der ebullioskopischen Bestimmung verschiedene Werte besaß. — Für *Phosphoroxychlorid*, $POCl_3$ (Mol.-Gew. = 153,5), wurde für das Molekulargewicht nach der Siedemethode gefunden in Tetrachlorkohlenstoff 325 bis 362, in Benzol 283 bis 309, in Schwefelkohlenstoff 214 bis 244, in Chloroform 159 bis 164, in Äther 147 bis 157; die Gefrierpunktsmethode ergab in Benzol 149 bis 152, also im Gegensatz zur ersten ebullioskopischen Bestimmung *einfaches* Molekulargewicht. Analog zeigte *Thionylchlorid* (Mol.-Gew. = 119) in gefrierendem Benzol einfaches (108 bis 110), in siedendem Chloroform doppeltes Molekulargewicht (229 bis 235). — Für *Phosphoroxybromid* (Mol.-Gew. = 287) wurden die Molekulargewichte in siedendem Tetrachlorkohlenstoff zu 287 bis 310, in siedendem Benzol zu 334 bis 352, in gefrierendem Benzol zu 293 bis 308, also durchweg normal gefunden. — *Phosphorthiochlorid*, $PSCl_3$ (Mol.-Gew. = 169,5), hatte nach der Siedemethode in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol ein Molekulargewicht von 209 resp. 236 bis 247; nach der Gefrierpunktsmethode ergab sich in Benzol normales Molekulargewicht (158 bis 161). — Ähnlich verhielten sich *Schwefelmonochlorid*, S_2Cl_2, und *Chromylchlorid*, CrO_2Cl_2, für welche nach der Siedemethode ein zwischen dem einfachen und doppelten Molekulargewicht liegender Wert, nach der Gefriermethode der normale Wert gefunden wurde. Auch *Sulfurylchlorid*, SO_2Cl_2, zeigt in gefrierendem Benzol normales Molekulargewicht. *Kpl.*

G. Oddo. Über die Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride[1]. — Bei der Einwirkung von 1 bis 5 Mol. Wasser auf 2 Mol. Phosphorpentachlorid ist theoretisch die Bildung der Oxychloride P_2OCl_8, $(POCl_3)_2$, $P_2O_3Cl_4$, $(PO_2Cl)_2$ und des Phosphorpentoxydes möglich; jedoch ließen sich nicht alle diese Stoffe isolieren. Beim Kochen von $2PCl_5 + 1H_2O$ am Rückflußkühler erhält man 1 Mol. Phosphoroxychlorid, der Rest des Pentachlorids bleibt unverändert; aus $2PCl_5 + 2H_2O$ resultiert die theoretische Menge Oxychlorid, $POCl_3$. Aus $2PCl_5 + 3H_2O$ erhält man neben viel $POCl_3$ wenig *Pyrophosphorylchlorid*, $P_2O_3Cl_4$, und Phosphorpentoxyd; die Menge des letzteren vermehrt sich beträchtlich bei Anwendung von 4 oder 5 Mol. Wasser; dementsprechend nimmt die Menge des Phosphoroxychlorids ab. — Bei der Einwirkung von 3 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Phosphorpentoxyd erhält man neben wenig $POCl_3$ in guter Ausbeute das Pyrophosphorylchlorid. Dieses bildet sich jedoch nicht aus

[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 330—343; Accad. dei Lincei Rend. 8, II, 252.

$POCl_3$ und Kaliumchlorat; vielmehr spielt sich folgende Reaction ab: $2POCl_3 + KClO_3 = P_2O_5 + KCl + 3Cl_2$, welche demnach zur Chlorirung mit bestimmten Chlormengen geeignet sein dürfte. — Bei der Einwirkung von Anilinchlorhydrat auf Phosphoroxychlorid gelang es nicht, Substitutionsprodukte des dimolekularen $(POCl_3)_2$ zu erhalten. Aus 1 Mol. $POCl_3$ und 1 Mol. Anilinchlorhydrat in Benzol entsteht beim Kochen am Rückflußkühler das schon von Michaelis und Schulze beschriebene *Dichlorophosphoroxymonoanilid*, $POCl_2.NH.C_6H_5$, welches sowohl in siedendem, als in gefrierendem Benzol fast normales Molekulargewicht zeigt. — Bei Anwendung von 3 Mol. Anilinchlorhydrat auf 1 Mol. Phosphoroxychlorid entsteht neben dem *Monochlorophosphoroxydianilid*, $POCl.(NH.C_6H_5)_2$, das *Oxyphosphorazobenzolanilid*,



Ersteres zeigt in siedendem Alkohol einfaches Molekulargewicht; dem letzteren (Schmelzp. 320 bis 325°) kommt jedoch die bimolekulare Formel zu. — Wirken 6 Mol. Anilinchlorhydrat auf 1 Mol. Phosphoroxychlorid ein, so entsteht *Phosphoroxytrianilid*, $PO.(NH.C_6H_5)_3$, für welches gleichfalls das einfache Molekulargewicht ermittelt werden konnte. Alle diese Stoffe sind bereits von Michaelis und seinen Schülern beschrieben worden. — Aus Phosphoroxychlorid und Phenol in verschiedenen Mengenverhältnissen erhielt der Verfasser als Hauptprodukt $POCl_2.O.C_6H_5$, daneben noch $POCl(O.C_6H_5)_2$ und $PO(OC_6H_5)_3$; diese drei Stoffe zeigen in siedendem Benzol alle normales Molekulargewicht. *Kpl.*

G. Oddo und E. Serra. Über das Molekulargewicht einiger Elemente und einiger Derivate derselben [1]. — Für das *Molekulargewicht des Jods* wurden nach der Siedepunktsmethode die folgenden Zahlen gefunden: in Tetrachlorkohlenstoff (violette Lösung) 382 bis 394, in Schwefelkohlenstoff (violette Lösung) 238 bis 252,6, in Benzol (rote Lösung) 273 bis 279, in Alkohol (rotbraune Lösung) 265 bis 327. Die in den ersten beiden Lösungsmitteln erhaltenen Zahlen sind identisch mit den Werten von Beckmann und Stock [2]. Es scheint demnach in Tetrachlorkohlenstoff ein Gemisch von J_2- und J_4-Molekülen vorhanden zu sein; für J_2 berechnet sich 253, für J_3 379,5. — In siedendem Tetrachlorkohlenstoff bestehen bis zu einer Konzentration von etwa 3 Proz. die *Schwefelmoleküle* aus 8 At.; oberhalb dieser Konzentration wurden

[1] Gazz. chim. ital. 29, II, 343—354; Accad. dei Lincei Rend. 8, II, 261. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 17, 106.

nicht übereinstimmende Zahlen gefunden. — *Phosphorpentachlorid* (PCl_5 = 208,5) ergab in siedendem Tetrachlorkohlenstoff die Zahlen 215 bis 223, besitzt also normales Molekulargewicht. — Die Siedepunkte der Lösungen *Jodmonochlorid* und *Jodtrichlorid* in Tetrachlorkohlenstoff liegen tiefer als die des reinen Lösungsmittels (78,5). — Beim Jodtrichlorid wird diese Siedepunktserniedrigung dadurch bedingt, daß dieser Stoff bereits zwischen 70 und 75 aus der Lösung heraussublimiert. Das Jodmonochlorid dagegen (Siedepunkt 101°) unterliegt der Dissoziation nach der Gleichung $9JCl = J_2 + J_4 + 3JCl_3$ und die durch das entstehende Trichlorid hervorgerufene Siedepunktserniedrigung überwiegt die durch das abgespaltene Jod bewirkte Siedepunktserhöhung. *Kpl.*

Ad. Vandenberghe. Beitrag zum Studium der Dissoziation gelöster Stoffe. I. Mitteilung[1]). — Bei der Bestimmung der Molekulargewichte von Nichtelektrolyten findet man vielfach Zahlen, die von den chemischen Molekulargewichten abweichen; dies ist begründet in der Bildung von Doppelmolekülen und bisweilen auch in der Spaltung von Additionsverbindungen oder dergleichen. Es galt nun, zu untersuchen, ob auf derartige Vorgänge die Dissoziationsgesetze von Sainte-Claire-Deville anwendbar wären. Zuerst beschäftigt sich der Verfasser mit dem Dissoziationsvorgange bei assoziierten Molekeln, welcher bei variabler Konzentration dem Massenwirkungsgesetze folgt. Es war nun zu vermuten, daß die Dissoziation mit steigender Temperatur fortschritte und daß dementsprechend das gefundene Molekulargewicht um so kleiner ausfiel, je höher der Schmelz- oder Siedepunkt des zur Untersuchung dienenden Lösungsmittels, also die Versuchstemperatur läge. Dies trifft nun nicht zu bei Benzoesäure und Acetanilid, in verschiedenen Lösungsmitteln, für welche der Verfasser auf Grund vorhandenen Versuchsmaterials die entsprechenden Rechnungen durchführt. Dagegen zeigte sich der vermutete *Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad und Siedepunkt des Lösungsmittels*, als der Verfasser die Molekulargewichte von *Pikrinsäure*, *Naphtalin* und *Harnstoff* in *Methyl-*, *Äthyl-* und *Propylalkohol* ebullioskopisch bestimmte. In jedem Lösungsmittel wird das Molekulargewicht mit steigender Konzentration größer; aber stets ist das Molekulargewicht in Propylalkohol (Siedep. = 97°) kleiner als im Äthylalkohol (Siedep. = 78°) und in diesem kleiner als in Methylalkohol (Siedep.

---

[1]) Belg. Acad. Bull. 1899, S. 657—679.

= 66°). — Aus den Versuchsergebnissen von Smith[1]), der keinerlei Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten des Lösungsmittels und den Abweichungen der gefundenen Molekulargewichte der gelösten Stoffe von den theoretischen, dem „Dissoziationsgrad", hatte auffinden können, berechnet der Verfasser, daß derartige Beziehungen zwischen Stoffen ähnlicher Konstitution (Nitrobenzol, Nitrotoluol, Dinitrobenzol, Dinitrotoluol) bestehen. *Kpl.*

J. M. Stillmann und R. E. Swain. Die Schmelzwärme des Naphtylamins und des Diphenylamins in Beziehung zu deren Molekulargefrierpunktserniedrigung[2]). — Die aus Battellis Schmelzwärmen nach van 't Hoffs Formeln berechneten Gefrierpunktserniedrigungen des Naphtylamins und des Diphenylamins stimmen nicht überein mit den von Eykman direkt bestimmten Zahlen, was der letztere auf die Ungenauigkeit der Schmelzwärmen zurückführte. Um den erwähnten Widerspruch aufzuklären, haben die Verfasser zunächst Eykmans Versuche kontrolliert und für richtig befunden. Die Bestimmung der Schmelzwärmen und der spezifischen Wärmen erfolgte nach der Methode von Watermann (Kompensation der dem Kalorimeter durch die zu prüfende Substanz zugeführten Wärme durch Eiswasser, wobei die Konstanz der Temperatur durch ein das Kalorimeter umgebendes Luftthermometer kontrolliert wird). Die ermittelten Konstanten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Schmelzpunkt Grad Cels.	Siedepunkt Grad Cels.	Spezifische Wärme im flüssigen Zustande	Spezifische Wärme im festen Zustande	Schmelzwärme
Diphenylamin	54,0	309	0,4712	0,4053	23,97
Naphtylamin	50,1	300	0,4105	0,3747	25,59

Berechnet man aus diesen Schmelzwärmen nach van 't Hoffs Formel die Gefrierpunktserniedrigungen, so findet man für Diphenylamin 88,8, für Naphtylamin 81,2, was ziemlich gut mit Eykmans Zahlen (88 resp. 78) übereinstimmt. *Kpl.*

F. M. Raoult. Präzisionskryoskopie. Anwendung auf einige wässerige Lösungen[3]). — Diese Veröffentlichung ist identisch mit der Mitteilung unter gleichem Titel in Zeitschr. physik. Chem. 27, 617—661[4]). *Kpl.*

[1]) Smith, Kryoskopische Untersuchungen. Inaug.-Diss. Heidelberg 1898. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 705—710. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 16, 162—220. — [4]) JB. f. 1898, S. 53.

A. Ponsot. Einige Bemerkungen über die kryoskopischen Messungen von Herrn Raoult[1]). — Polemik gegen Methode und Messungsergebnisse Raoults (Ann. chim. phys. [7] **16**, 162). *Kpl.*

F. M. Raoult. Antwort auf die „Bemerkungen des Herrn Ponsot über die kryoskopischen Messungen des Herrn Raoult"[2]). — Zurückweisung der Ponsotschen Kritik. *Kpl.*

A. Ponsot. Ergänzung zu meiner letzten Abhandlung über kryoskopische Messungen[3]). — Der Verfasser hält seine Kritik der Raoultschen Messungen aufrecht. *Kpl.*

A. Ponsot. Bemerkungen über den Gebrauch von Kryohydraten[4]). — Es wurden einige Versuche beschrieben, aus denen hervorgeht, daß sowohl die Temperatur eines kryohydratischen Bades, als auch die Zusammensetzung der Flüssigkeit in demselben beeinflußt werden von den Verunreinigungen, die in dem zur Herstellung des Kryohydrates verwendeten Salze enthalten sind. — Der Verfasser führt eine große Anzahl von Salzen in der Reihenfolge ihrer kryohydratischen Temperaturen an, die er zu kryohydratischen Bädern benutzt hat. *Kpl.*

Meyer Wildermann. Die Gefriermethode in verdünnten Lösungen[5]). — Unter dem Untertitel *„Eigenschaften der Hg-Thermometer"* bespricht der Verfasser eine Anzahl von Fehlerquellen, die die Genauigkeit der Gefrierpunktsbestimmungen verdünnter Lösungen beeinflussen. I. *Netze aus Eis*, *Eisbänder* und *Eiskapseln*, die sich bei sehr verdünnten Lösungen (Depression $< 0{,}02^0$) bilden, können fehlerhafte Messungen veranlassen. II. *Der Gefrierpunkt des Wassers* wird zu verschiedenen Zeiten nicht absolut konstant gefunden, weil auch sorgfältig gereinigtes Wasser noch immer als Lösung variabler Konzentration (Gaslösung) zu betrachten ist. III. *Vorübergehende Änderungen der Thermometer* müssen durch verlängerte Beobachtungsdauer ausgeschaltet werden. IV. *Einfluß des atmosphärischen und des inneren Druckes auf die abgelesene Gefriertemperatur.* Experimentell wurde gefunden, daß bis zu 200 mm Unterschied des äußeren Druckes zwischen dem Anstieg des Gefrierpunktes und des äußeren Druckes Proportionalität besteht. Für 1 mm Hg-Drucksteigerung stieg der Gefrierpunkt beim $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer um $0{,}0003^0$. Der Einfluß der Änderung des Druckes der inneren

[1]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 356—361. — [2]) Daselbst, S. 610—612. — [3]) Daselbst, S. 764—765. — [4]) Compt. rend. **129**, 98—100. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. **30**, 508—526.

Hg-Säule ist *von derselben Natur* wie die des äußeren Druckes. Diese Druckwirkungen des Quecksilberfadens werden bereits beim Kalibrieren des Thermometers — unbewußt allerdings — berücksichtigt, da die Einstellung des Fadens bei Druckänderungen rasch erfolgt. — Des weiteren bespricht der Verfasser die Behandlung der Thermometer (Aufbewahrung bei 0°, Klopfen bei der Beobachtung, Rauhigkeiten der Kapillare) und leitet eine genaue Formel ab, dies gestattet für den Einfluß der Zimmertemperatur auf den herausragenden Faden eine Korrektion anzubringen. Den Schluß der Arbeit bildet eine Besprechung allgemeiner — von der Methode unabhängiger — Fehler, sowie eine Polemik gegen Loomis. *Kpl.*

Meyer Wildermann. Über die wahre und scheinbare Gefriertemperatur und die Gefriermethoden[1]. — Das Endergebnis der vorliegenden Erörterungen, die sich im Auszuge nicht wiedergeben lassen, faßt der Verfasser in die folgenden Sätze zusammen: „Angenommen, daß ein jeder Experimentator ein absolut korrektes Instrument für die Registration der Temperatur hätte, und daß keine Fehlerquellen, die außerhalb der Methode liegen, existieren sollten, so werden die von verschiedenen Forschern erhaltenen Resultate doch sehr verschieden sein und je nach der Einrichtung des Gleichgewichtes im heterogenen System mit größeren oder kleineren Fehlern behaftet sein. Weder zeigt die Konstanz der erhaltenen Gefriertemperatur, daß der absolute Wert derselben richtig ist, noch ist die Gefrierpunktsdepression, die aus zwei beobachteten konstanten Gefrierpunkten erhalten wurde, nötigerweise die richtige. Eine Wiederholung des Versuches unter denselben experimentellen Bedingungen muß natürlich zu fast denselben Resultaten führen, das gibt uns aber keineswegs die Sicherheit, daß dieselben korrekt sind. Nur die direkte Untersuchung der Werte C, $(tg—t)$, $t_0 - t_{00} + K$, C'', C''' gibt uns die Kenntnis, inwiefern die von einer Methode gelieferten Resultate richtig sein müssen.“ *Kpl.*

Stanisław Tolloczko. Antimonchlorid in der Kryoskopie[2]. — Antimontrichlorid löst viele organische, jedoch nur wenige anorganische Stoffe. Seine molekulare *Gefrierpunktsdepressionskonstante* ist 184. *Xylol*, *Anthracen*, *Diphenylmethan*, *Acetophenon* und *Benzophenon* haben in Antimontrichlorid normales Molekulargewicht; *Kaliumchlorid* und *Kaliumbromid* sind darin ziemlich stark dissoziiert. Dieses Dissoziationsvermögen steht in Einklang

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **30**, 577—585. — [2]) Daselbst, S. 705—710.

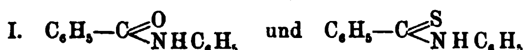
mit der Brühlschen Hypothese über die „Ursachen der dissoziierenden Kraft der Lösungsmittel". *Kpl.*

K. Auwers (nach Versuchen von H. M. Smith und W. Bartsch). Über den Einfluß der Natur des Lösungsmittels auf das kryoskopische Verhalten von Phenolen [1]). — Die kryoskopisch anormalen Substanzen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: 1. Stoffe, bei denen das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht mit wachsender Konzentration einem Maximalwert zustrebt; 2. Stoffe, bei denen das kryoskopische Molekulargewicht mit wachsender Konzentration *dauernd* steigt. Bei der letzteren Gruppe ist die Annahme von Molekularassoziationen, die für die erstere vielfach zutrifft, aus verschiedenen Gründen ausgeschlossen und deswegen ist das anormale Verhalten nur durch Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel zu erklären. Der eventuelle gesetzmäßige Einfluß des Lösungsmittels auf das kryoskopische Verhalten der Phenole sollte demnach studiert werden. — In einer besonderen Versuchsreihe konnte zunächst bestätigt werden, daß bei einer Anzahl von Phenolen das „kryoskopische" Molekulargewicht bis zur erreichbaren Konzentrationsgrenze ansteigt. — Die folgenden Lösungsmittel wurden untersucht: *Naphtalin* (69), *Nitrobenzol* (70), *m-Dinitrobenzol* (106), *p-Nitrotoluol* (78), *2, 4-Dinitrotoluol* (89), *2, 4, 6-Trinitrotoluol* (115), *p-Chlornitrobenzol* (109), *p-Dichlorbenzol* (77), *p-Chlorbrombenzol* (92), *p-Dibrombenzol* (124), *Benzil* (105); die in Klammern beigefügten Zahlen geben die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen nach den Versuchen des Verfassers an. Als Gelöstes kamen zur Verwendung: 1. *o-Nitrophenol*, *Salicylsäuremethylester*, *Salicylaldehyd*. — 2. *p-Nitrophenol*, *p-Oxybenzoesäuremethylester*, *p-Oxybenzaldehyd*. Die Orthosubstitutionsverbindungen der Phenole verhalten sich *in allen Lösungsmitteln* normal, die parasubstituierten Phenole zeigen dagegen in allen Lösungsmitteln anormales Verhalten, das *Anomalisierungsvermögen* der verschiedenen Lösungsmittel steht aber in keinerlei Beziehung zu den Schmelzpunkten oder Depressionskonstanten, wie vermutet worden war. Ordnet man die Lösungsmittel nach der Stärke des anomalisierenden Einflusses, so erhält man für jeden gelösten Stoff dieselbe Reihenfolge derselben. Die Halogene verstärken, Nitrogruppen schwächen den anomalisierenden Einfluß. Um diesen „Einfluß der Konstitution des Lösungsmittels" näher zu verfolgen, wurde von den Verfassern noch eine größere Anzahl von Phenolen in *p-Dibrombenzol*, *p-Chlor-*

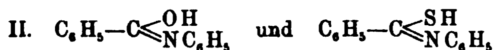
[1]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 300—340.

brombenzol und in *p-Dichlorbenzol* untersucht. Hierbei konnten zunächst die bei den „gelösten Körpern" früher gefundenen Gesetzmäßigkeiten bestätigt werden, ferner zeigte sich, daß die kryoskopische Anomalie stets beim p-Dichlorbenzol als Lösungsmittel am stärksten, beim p-Dibrombenzol am schwächsten, aber immer noch sehr kräftig ausgebildet ist. — Von den allgemeinen Ergebnissen ist hervorzuheben, daß ein Substituent bezüglich seines anomalisierenden Einflusses ganz anders — entgegengesetzt — wirkt, wenn er in das Lösungsmittel, als wenn er in den gelösten Stoff eintritt. *Kpl.*

K. Auwers (nach Versuchen von M. Dohrn). Kryoskopische Untersuchungen über die Konstitution der Säureamide [1]). — Im Gegensatz zur Hydroxylgruppe bewirkt die Sulfhydroxylgruppe keine kryoskopische Anomalie. Wenn nun Benzanilid und Thiobenzanilid die Konstitution:



besitzen, so wäre zu erwarten, daß die im ersteren durch $-NHC_6H_5$ bedingte Anomalie auch im letzteren aufträte. Wenn dagegen folgende Konstitution anzunehmen wäre:



so müßte nach der oben angegebenen Regel das Thioderivat sich normal verhalten. Aus dem kryoskopischen Verhalten von Thiophenolen und Thioamiden wäre also ein Schluß auf die Konstitution der Amide zu ziehen. Aus diesem Grunde wurde das kryoskopische Verhalten einer Reihe von *Thiophenolen* und *Thioamiden* studiert und es zeigt sich in der Tat, daß die ersteren normales, die letzteren anormales Molekulargewicht im Naphtalin besitzen. Es darf hieraus jedoch nicht auf die Konstitution I der Amide geschlossen werden, weil starke sekundäre Einflüsse zu berücksichtigen sind. — Als besseres Kriterium als das angegebene ist die Tatsache zu verwenden, daß kryoskopisch stark wirkende Substituenten *nur dann* Anomalien aufzuheben imstande sind, wenn sie sich in Orthostellung zu einer gleichfalls im Benzolkern haftenden Hydroxyl-, Amido- oder Imidogruppe befinden, nicht aber, wenn die letzteren in einer Seitenkette sitzen. — Unter Anwendung dieses experimentell nochmals bestätigten Prinzipes bei der Untersuchung von *substituierten Säureaniliden* ergab sich

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 529—544.

die Konstitution I für die Anilide. — Zum Schluß der Untersuchung wurde noch der kryoskopische Charakter von sekundären Basen und Imidoverbindungen festgestellt, die sich fast alle normal verhalten; starke Anormalität zeigte das Urethan. *Kpl.*

Wilhelm Biltz. Über das kryoskopische Verhalten der Alkohole [1]. — Bei kryoskopischen Untersuchungen in der Terpenreihe hatte sich früher herausgestellt, daß primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole ein verschiedenes Verhalten zeigen. Um dieser Erscheinung systematisch nachzugehen, hat der Verfasser zunächst an einer größeren Anzahl von primären Alkoholen bei verschiedenen Konzentrationen in Benzol das kryoskopische Verhalten festgestellt. Zur Untersuchung kamen: *n-Propylalkohol*, *n-Butylalkohol*, *Isobutylalkohol*, *Isoamylalkohol*, *n-Heptylalkohol*, *n-Oktylalkohol*, *Zimmtalkohol*, *Cetylalkohol*; zum Vergleiche wurden noch Methyl- und Äthylalkohol herangezogen. Alle primären Alkohole zeigen in Benzol ein mit zunehmender Konzentration stark gesteigertes anormales kryoskopisches Verhalten, indem die gefundenen Molekulargewichte in zunehmendem Maße höher ausfallen als die theoretischen. — Der Grad der Anomalie ist jedoch abhängig vom (chemischen) Molekulargewicht; die Anomalie verschwindet um so mehr, je höher das Molekulargewicht eines primären Alkohols ist. Proportionalität zwischen Molekelgewicht und Anomalie ist jedoch nicht vorhanden. — Um den Einfluß der *Stellung* der Hydroxylgruppe zu erkennen, darf man nach diesen Ergebnissen nur Stoffe gleicher Molekulargröße miteinander vergleichen. — Folgende sekundäre und tertiäre Alkohole wurden untersucht: *Isopropylalkohol*, *sekundärer Butylalkohol*, *Trimethylcarbinol*, *Dimethyläthylcarbinol*, *Methyldiäthylcarbinol*, *Allyldimethylcarbinol*, *Triäthylcarbinol*, *Allylmethyläthylcarbinol*, *Methylhexylcarbinol*, *Methyldipropylcarbinol*, *Propyldiäthylcarbinol*, *Allylmethylpropylcarbinol*, *Allyldiäthylcarbinol*, *Allylmethylnormalbutylcarbinol*, *Allylmethyltertiärbutylcarbinol*, *Äthyldipropylcarbinol*, *Allyldipropylcarbinol*, *Triphenylcarbinol*. Vergleicht man das kryoskopische Verhalten der verschiedenen isomeren primären, sekundären und tertiären Alkohole, so zeigt sich, daß die kryoskopische Anomalie (Wachsen des Molekulargewichtes) mit steigender Konzentration bei sekundären stärker als bei tertiären, bei primären stärker als bei sekundären zunimmt. Mit anderen Worten: „Je exponierter die Hydroxylgruppe steht, desto höhere Molekelgewichte findet man in konzentrierten Lösungen.“ *Kpl.*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 249—265.

L. C. de Coppet. Über das Erstarren der Mischungen von Essigsäure und Wasser und über die gegenseitige Löslichkeit dieser beiden Stoffe [1]). — Es wurden die Erstarrungspunkte der ganzen Mischungsreihe von Essigsäure und Wasser (0 bis 100 Proz. Wasser) festgestellt.

Gehalt des Gemisches		Erstarrungstemperatur	
an Essigsäure	an Wasser	von Essigsäure	von Wasser
100,00	—	16,675°	—
89,67	10,33	2,95°	—
83,62	16,38	— 3,94	—
75,44	24,56	— 12,80	—
70,03	29,97	— 18,10	—
63,43	36,57	— 23,87	—
63,29	36,71	—	— 28,87
60,00	40,00	— 26,75	— 26,75
55,86	44,14	—	— 24,32
47,04	52,97	—	— 19,30
38,27	61,73	—	— 14,7
25,40	74,60	—	— 8,98
9,91	90,09	—	— 3,20
—	100,00	—	0°

Der kryohydratische Punkt liegt bei 26,75°; die Flüssigkeit hat dann die oben angegebene Zusammensetzung. Die Existenz des von Grimaux beschriebenen Hydrates, $CH_3.COOH.2H_2O$, konnte nicht bestätigt werden. Die beiden sich im kryohydratischen Punkte schneidenden Gefrierpunktskurven (des Wassers und der Essigsäure) können auch als Löslichkeitskurven von Eis in Essigsäure bezw. von festem Eisessig in Wasser betrachtet werden. — Ein Gemisch von 63 Proz. Essigsäure und 37 Proz. Wasser besitzt zwei Erstarrungspunkte; in Berührung mit fester Essigsäure scheidet es die letztere bei 24,2° aus; in Berührung mit Eis tritt bei — 28,9° Eisbildung ein. — Der letztere Punkt liegt auf der Fortsetzung der Eiskurve über den kryohydratischen Punkt hinaus; es handelt sich also um ein in bezug auf feste Essigsäure labiles Gleichgewicht. Die doppelten Erstarrungspunkte können bei allen Gemischen auftreten, deren Zusammensetzung nicht sehr von der Zusammensetzung des eutektischen Gemisches abweicht. *Kpl.*

Albert Dahms. Über das Erstarren der Gemische von Essigsäure und Wasser [2]). — Im Anschluß an vorstehende Arbeit

[1]) Ann. chim. phys. [7] 16, 275—288. — [2]) Daselbst [7] 18, 140—142.

weist der Verfasser darauf hin, daß er bereits früher die Erstarrungskurven von Essigsäure-Wassergemischen festgestellt und auch die Erscheinung des doppelten Erstarrungspunktes bei demselben binären Gemisch ausführlich diskutiert habe [1]). Die numerischen Werte des Verfassers stimmen mit denen de Coppets gut überein. *Kpl.*

L. C. de Coppet. Antwort auf die Notiz des Herrn Albert Dahms [2]). — Der Verfasser hebt diejenigen Punkte seiner Arbeit hervor, die nach seiner Ansicht gegenüber den Untersuchungen von Dahms und anderen einen wesentlichen Fortschritt bedeuten. *Kpl.*

John Waddell. Gefrierpunkt in ternären Gemischen [3]). — Nach Mc Intoshs Untersuchungen wird der Gefrierpunkt eines binären Gemisches durch Zusatz eines dritten Stoffes erhöht, wenn der letztere nicht mischbar ist mit der als feste Phase auftretenden Komponente; ist er jedoch mit der anderen Komponente nicht mischbar, so wird der Gefrierpunkt erniedrigt. Wenn alle drei Komponenten mischbar sind, so ist die Summe der Einzeldepressionen gewöhnlich größer als die Depression für das Gemisch. — Der letztere allgemeine Fall erfährt eine eigenartige Gestaltung, wenn die beiden gelösten Stoffe miteinander reichlich mischbar sind und der eine von ihnen im Lösungsmittel leicht, der andere schwer löslich ist. Diese Verhältnisse liegen vor bei dem System *Wasser-(W)-Aceton-(A)-Salicylsäure (S)*; die letztere ist in Wasser schwer, in Aceton leicht löslich [4]). Theoretisch sollte unter diesen Umständen bei Zusatz von S zu einem Gemisch von W und A zunächst der Gefrierpunkt des Gemisches erniedrigt und sodann bei fortgesetztem Zusatz wieder erhöht werden. Zur experimentellen Prüfung dieser Verhältnisse bestimmte der Verfasser zunächst die Gefrierpunktsdepressionen von 0,483 bis 27,61 g Aceton in 100 g Wasser. Wurde nun zu den Aceton-Wassergemischen Salicylsäure hinzugefügt, so blieb in einem Falle der Gefrierpunkt unverändert, in den anderen Fällen *stieg* er; durchaus ähnlich lagen die Verhältnisse bei Zusatz von *Phenol*, *p-Nitrophenol* und *Hydrochinon.* Es sind alle diese Stoffe zu wenig in Wasser löslich, um eine Erniedrigung des Gefrierpunktes bei Zusatz zu dem Wasser-Acetongemisch beobachten zu lassen. Auch bei Anwendung von Äther als dritte Komponente ließ sich der oben angedeutete theoretische Verlauf der Gefrierpunktskurve nicht realisieren. *Kpl.*

---

[1]) Ann. Phys. 54, 486—519; 60, 122; JB. f. 1895, S. 146; f. 1897, S. 101. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 18, 142—144. — [3]) J. physic. Chem. 3, 160—164. — [4]) Bei 0° lösen 100 g Wasser 0,187 g Salicylsäure.

E. H. Archibald. Über eine Prüfung der nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Dissoziationsgrade nach der Gefrierpunktsmethode an Lösungen, welche Kalium- und Natriumsulfat enthalten [1]). — Mac Gregor hat eine graphische Methode gegeben [2]) zur Berechnung der Dissoziationsgrade von gemischten Elektrolyten aus den Leitfähigkeitsmessungen. Verfasser berechnet daraus die Gefriererniedrigung und vergleicht sie mit Messungen. Die Leitfähigkeiten von Natrium- und Kaliumsulfat werden bei 0° und 18° gemessen. Hieraus werden Folgerungen für die ungemischten Salze gezogen. Konzentrierte Lösungen sind bei 18° weniger dissoziiert als bei 0°. Ebenso ist es bei verdünnten Natriumsulfatlösungen, bei verdünnten Kaliumsulfatlösungen umgekehrt. Die Dissoziationsgrade von K_2SO_4 sind ziemlich gleich, ob sie aus den Leitfähigkeiten oder den Gefrierpunktserniedrigungen berechnet sind, Natriumsulfat scheint nach den Gefriermessungen um 1 bis 4 Proz. stärker dissoziiert zu sein, als man aus den Leitfähigkeitsmessungen schließen sollte. — Bei dem Gemisch der beiden Salze ist der Unterschied ebenfalls recht erheblich. *H. D.*

G. Rosset. Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes, beruhend auf der Messung der Dissoziationsspannung von Gashydraten [3]). — Anstatt, wie üblich, zur Bestimmung von Molekulargewichten die Dampfdruckerniedrigung einer Lösung gegenüber dem Lösungsmittel selbst zu messen, schlägt der Verfasser vor, die *Dissoziationsspannung eines* passend gewählten *Gashydrates* in dieser Lösung zu bestimmen, da diese Dissoziationsspannung sich stark mit dem Wasserdampfdruck ändert, z. B. für Chlorhydrat bei 0° um 40 mm für 0,1 mm Änderung des Wasserdampfdruckes. Durch Vergleich mit der Dissoziationsspannung des Hydrates in reinem Wasser läßt sich dann das Molekulargewicht des gelösten Stoffes berechnen. *Kpl.*

L. C. de Coppet. Über die Temperatur des Dichtemaximums von wässerigen Lösungen der Alkalichloride [4]). — Nach der bereits früher beschriebenen Methode [5]) wurden die Dichtemaxima verschieden konzentrierter Lösungen der Chloride von Kalium, Natrium, Lithium und Rubidium bestimmt. Folgende Tabelle gibt die wichtigsten Daten wieder:

---

[1]) Transact. Nov. Scot. Inst. Science 10, 33—48; Chem. News 80, 46—47, 57—59, 68—69, 76—77; Elektrochem. Zeitschr. 6, 89—96. Letztere Übersetzung ist nicht einwandsfrei. — [2]) JB. f. 1898, S. 161. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 361. — [4]) Compt. rend. 128, 1559—1561. — [5]) Ann. chim. phys. [7] 3, 246; JB. f. 1894, S. 43, 44.

	Untersuchtes Konzentrationsintervall Grammmoleküle im Liter	Molekulare Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums D/m im angegebenen Intervall
Kaliumchlorid	0,1024 — 0,4113	11,88 — 11,39
Natriumchlorid	0,1006 — 0,5016	i. M. 13,3
Lithiumchlorid	0,0988 — 1,3028	5,67 — 6,22
Rubidiumchlorid	0,1080 — 0,5007	11,64 — 11,80

Die „molekulare Erniedrigung D/m" nimmt also beim Kaliumchlorid mit steigender Konzentration ab, bleibt beim Natriumchlorid ziemlich konstant und steigt bei den beiden anderen Stoffen. Bemerkenswert ist, daß D/m für LiCl nur halb so groß wie für die anderen Chloride ist. *Kpl.*

Edward Bruce Wade. Die Volumenänderungen bei der Verdünnung wässeriger Lösungen [1]). — Es wurden direkt die Volumenänderungen bestimmt, die eintreten, wenn ein bestimmtes Volumen einer Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wird. Der Apparat bestand aus einem U-förmigen Gefäß, dessen Schenkel zu Röhren von annähernd gleichem Inhalt erweitert waren und oben in Kapillaren endigten. In den einen Schenkel kam die Lösung, in den anderen Wasser; getrennt wurden zuerst beide Flüssigkeiten durch Quecksilber im Verbindungsrohr der Schenkel. Nach Ablesung des Flüssigkeitsstandes wurde die Lösung mit dem Wasser vermischt und sodann wieder der Flüssigkeitsstand und damit die Kontraktion bestimmt. Die Aichung der einzelnen Teile des Apparates sowie der Einfluß der verschiedenen Fehlerquellen werden eingehend erörtert. Die Versuche erstreckten sich auf Lösungen verschiedener Konzentration der *Chloride von Kalium, Natrium, Strontium, Calcium und Lithium*, ferner auf *Salz- und Oxalsäure, Kaliumferrocyanid, Rohrzucker und Harnstoff.* Bezeichnet n die Anzahl der Grammäquivalente des Gelösten in 100 Litern der Lösung nach der Verdünnung und X die Kontraktion in Kubikzentimetern auf 100 Liter der Lösung beim Mischen gleicher Volumina von Wasser und Lösung, so lassen sich die Versuchsdaten, ausgenommen bei Oxalsäure und Kaliumferrocyanid, darstellen durch die Gleichung $X = n^b/a$, wo a und b Konstanten sind. Die für Natriumchlorid gefundenen Werte stimmen bei verdünnten Lösungen gut mit den Zahlen von Kohl-

[1]) Chem. Soc. J. 75, 254—277.

rausch und Hallwachs[1]) überein. Bei den Elektrolyten wächst bei gleicher Konzentration X regelmäßig mit steigendem Äquivalentgewicht. Das *scheinbare Volumen* der gelösten Substanz läßt sich — nach der angegebenen Bezeichnung für X — darstellen durch die Gleichung $\Phi = const. + \frac{n^b - 1}{a(2^b - 1)}$. Es werden für eine größere Anzahl von Substanzen diese Φ-Werte berechnet, welche einen gewissen praktischen Wert besitzen, weil sie gestatten, die Konzentration einer durch Verdünnen hergestellten Lösung genau zu berechnen, wenn die Konzentration der Ausgangslösung bekannt ist. *Kpl.*

C. E. Linebarger. Die Oberflächenspannung von wässerigen Lösungen der Alkalichloride[2]). — Es wurden die Oberflächenspannungen der Lösungen von *Kaliumchlorid*, *Natriumchlorid* und *Lithiumchlorid* in verschiedenen Konzentrationen, zum Teil bis zur Sättigung, bei 20 und 25° gemessen. Die Oberflächenspannungen sind um so größer, je geringer das Molekulargewicht des Salzes ist. Drückt man die Konzentrationen der Lösungen in Molen pro Liter aus, so fallen die Kurven der Oberflächenspannungen für die untersuchten Chloride zusammen. Mit zunehmender Konzentration wächst die Oberflächenspannung, jedoch nicht linear. Für kleinere Intervalle läßt sich die Oberflächenspannung der Chloridlösungen (γ') jedoch durch die Gleichung $\gamma' = \gamma + ka$ ausdrücken; es ist hierin γ die Oberflächenspannung des Wassers (bei 25° = 69,85 Dynen pro Centimeter), k eine Konstante und a die Konzentration in Molen pro Liter. Es gilt bei 25°

für 0 bis 1 Mol. $\gamma' = 69{,}85 + 1{,}48a$,
„ 1 „ 2 Mole $\gamma' = 69{,}85 + 1{,}55a$,
„ 2 „ 3 „ $\gamma' = 69{,}85 + 1{,}62a$,
„ 3 „ 4 „ $\gamma' = 69{,}85 + 1{,}70a$,
„ 4 „ 5 „ $\gamma' = 69{,}85 + 1{,}78a$. *Kpl.*

Carl Forch. Über die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen[3]). — Nach der Methode der „Tropfenwägung“ wurde für eine größere Anzahl von wässerigen Lösungen die Oberflächenspannung festgestellt, um einerseits die bei anorganischen Salzen früher beobachtete Proportionalität zwischen Änderung dieser Größe und der Konzentration zu prüfen und um andererseits festzustellen, ob die von Traube für Fettsäuren gefundene Zunahme der *molekularen Erniedrigung der Oberflächenspannung* einen

[1]) JB. f. 1894, S. 71. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 411—415. — [3]) Ann. Phys. 68, 801—816.

weiteren Geltungsbereich besitzt, als bisher bekannt. — Für die anorganischen Salze ($NaCl$, Na_2SO_4, $NaNO_3$), für Phosphorsäure und Zucker wurde die *molekulare Änderung der Oberflächenspannung* (ω/m) fast konstant und positiv gefunden. Für Salpetersäure und die Fettsäuren (Ameisen-, Essig-, n-Butter-, n-Valerian-, n-Capron-, n-Heptyl-, n-Octyl- und n-Nonylsäure) ist ω negativ (Erniedrigung der Oberflächenspannung gegenüber dem Wasser), ω/n nimmt für die Fettsäuren bis zur Buttersäure mit zunehmender Verdünnung dauernd, soweit Messungen möglich sind, stark zu; bei den höheren Gliedern dieser Reihe (einschließlich n-Nonylsäure) erreicht ω/m ein Maximum und nimmt dann wieder stark ab, so daß etwa die Oberflächenspannung einer 0,005- bis 0,001-Normallösung ebenso groß ist, wie die der reinen Säure. Es gilt die Regel, daß durch Einführung einer Methylengruppe in dieser homologen Reihe ω/m verdreifacht wird bis zur Nonylsäure. — Die Messungen an fettsauren Natriumsalzen führten noch nicht zu eindeutigen Resultaten. *Kpl.*

F. P. Dunnington und T. Hoggard. Wärmetönungen bei der Verdünnung einiger Salzlösungen [1]). — Die Messung der Verdünnungswärme von Salzlösungen erfolgte in der Weise, daß zu der ziemlich konzentrierten Lösung eine bestimmte Anzahl von Molekülen Wasser hinzugefügt und nach jeder Verdünnung die Temperaturänderung bestimmt wurde. Bei den meisten Stoffen ging die Verdünnung bis zu 30 Mol. Wasser auf 1 Mol. Salz. Durchweg positive Wärmetönungen wurden beobachtet an Lösungen von *Ammonacetat*, *Lithiumchlorid*, *Natriumbromid*, *Magnesiumnitrat*, *Calciumchlorid*, *Magnesium-* und *Strontiumchlorid;* durchweg negativ waren die Verdünnungswärmen bei *Ammonnitrat*, *Natriumnitrat*, *Ammonium-*, *Natrium-*, *Kaliumchlorid*, *Kaliumbromid* und *Kaliumjodid.* Beim *Calciumnitrat* ruft der Zusatz der ersten 12 Mol. Wasser eine positive Wärmetönung hervor, bei weiterer Verdünnung tritt jedoch Wärmeabsorption ein. — Bei allen Lösungen findet die relativ größte Wärmetönung immer beim Zusatz der *ersten* Wassermoleküle statt. *Kpl.*

J. Holms Pollock. Die Wärmewirkungen bei der Verdünnung [2]). — Es wurden die Temperaturänderungen bestimmt, die eintreten, wenn bestimmte Volumina gesättigter Salzlösungen mit dem gleichen Volumen Wasser gleicher Temperatur vermischt werden. Zur Untersuchung kamen bei 9° gesättigte Lösungen

---

[1]) Amer. Chem. J. 22, 207—211. — [2]) Chem. News 79, 56.

von $NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4, Na_2CO_3, KCl, KNO_3, K_2SO_4, K_2CO_3, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $FeSO_4$, $Pb(NO_3)_2$. *Kpl.*

N. Galitzki. Der Einfluß des Mediums auf die Lösungswärme der Salze [1]). — Verfasser sucht eine Beziehung zu finden zwischen der Veränderung der Lösungswärme und anderen Veränderungen, welche ein gelöster Körper durch die Änderung der Zusammensetzung des Lösungsmittels erfährt. Angewandt werden KNO_3 und K_2CO_3, von denen das erstere bei seiner Lösung Wärme verbraucht, das letztere Wärme freimacht. Als Lösungsmittel dient Wasser, dem Alkohol in verschiedenen Mengen beigemischt ist. Zur Vermeidung der durch Wärmestrahlung bedingten Ungenauigkeiten der Messungen wird für eine möglichst schnelle Lösung des Salzes durch eine besondere Art der Einführung derselben gesorgt, indem in der Mitte des Kalorimeters eine unten durch einen Gummistopfen verschlossene Glasröhre befestigt wird. Durch die Röhre und den Stopfen führt ein langer Glasstab, der unten mit einem fächerförmigen Drahtbündel versehen ist. Durch einen Schlag auf das obere Ende des Glasstabes fällt das in der Röhre befindliche Salz ins Lösungsmittel. Die spezifische Wärme der Lösung wird mit Hilfe von Aluminium oder Silberkügelchen bestimmt, die vorher in einer drehbaren Trommel nach dem System von W. Luginin auf 100° erwärmt sind. Die Resultate der Messungen werden in Tabellen zusammengefaßt und ergeben, daß der Einfluß des Alkohols auf beide Salze der gleiche ist. Es erniedrigt die Lösungswärme; letztere zeigt ein Maximum, das sowohl von der Konzentration des Lösungsmittels als auch von der Natur des Salzes abhängt; es liegt für Salpeter bei 20 bis 30 Proz. Alkoholgehalt, für Pottasche bei 50 Proz. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt bei steigendem Alkoholgehalt ständig ab und konnte keine bestimmte Beziehung festgestellt werden. Als Fortsetzung dieser Untersuchungen wird der Einfluß von Neutralsalzen auf die Neutralisationswärme ihrer Basis studiert, doch sind die Versuche noch nicht zum Abschluß gebracht. *Lj.*

C. Schall. Über die Reibung von Lösungen einiger Ester in unterkühltem Thymol [2]). — Der Verfasser bestimmte zunächst ein Temperaturintervall von 15 bis 50° an unterkühltem Thymol, die Durchflußzeit (*t*) durch den zur Messung der Reibung dienen-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 536—540. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 423—428.

den bekannten Apparat, sowie die spezifischen Gewichte (s) der Flüssigkeit. Von 15 bis 44° gilt die Beziehung:

$$ts = 23{,}20 \cdot \frac{415 - \vartheta}{\vartheta} \div 1{,}0176\,(150 \div \vartheta)\ ^{1)},$$

eine Formel, die der von Brodmann für Glycerin aufgestellten analog ist. Es ist also $ts = f(\vartheta)$; dann soll für Lösungen nach der Theorie sein:

$$t_1 . s_1 = f(\vartheta + \varDelta) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wo $\varDelta$ die Gefrierdepression jener Lösung darstellt. Diese Beziehung wurde für verschieden konzentrierte Lösungen von *Amylpropionat*, *Äthylvalerat* und *Äthylacetat* in Thymol geprüft, indem die nach (1) berechneten $\varDelta$-Werte mit den nach anderen Methoden gefundenen verglichen wurden. Die Übereinstimmung ist zum Teil gut, zum Teil nur mäßig. *Kpl.*

Albert Griffiths. Studie über einen Apparat zur Bestimmung der Diffusion von festen, in Flüssigkeiten gelösten Stoffen [2]. — Der beschriebene Apparat besteht aus einem in der Mitte durch eine horizontale Scheidewand geteilten zylindrischen Gefäß. Die Mittelwand wird durch zahlreiche senkrechte Röhren durchsetzt; außerdem sind Vorrichtungen zum Zuführen der Lösung und des reinen Wassers vorhanden. Die Diffusion erfolgt durch die Mittelröhren. — Der Verfasser leitet zunächst eine Formel zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten ab und bespricht dann den Fehler, der verursacht wird durch Temperaturdifferenzen zwischen einzelnen Apparatenteilen und durch Temperaturänderungen des ganzen Apparates; auch der Einfluß von Volumenänderungen der Lösungen durch Verdünnung sowie von Strömungen beim Wechseln der Flüssigkeiten wird untersucht. Schließlich beschreibt der Verfasser seine Versuche mit Kupfersulfat. Er findet den Diffusionskoeffizienten desselben bei etwa 8° zu $28{,}7 \times 10^{-7}$. *Kpl.*

Emil Bose. Beitrag zur Diffusionstheorie [3]. — Im Anschluß an die bekannte Nernstsche Theorie der Hydrodiffusion von Elektrolyten leitet der Verfasser das Diffusionsgesetz ab für mäßig dissoziierte Stoffe, deren Dissoziationskonstante (K) bekannt ist in beliebig konzentrierten Lösungen. — Die Formel geht für $K = 0$, also für Nichtelektrolyten in das Ficksche Gesetz über; dagegen erhält man für $K = \infty$ nicht die Nernstsche Formel [4], weil

[1]) ϑ ist die Temperatur in Celsiusgraden. — [2]) Phil. Mag. [5] **47**, 530—539. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 658—660. — [4]) Diese Folgerung ist, wie Wiedeburg (vergl. nachstehendes Ref.) zeigt, auf einen Rechenfehler zurückzuführen. (Ref.)

die für die Ableitung vorausgesetzte Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für starke Elektrolyte nicht mehr vorhanden ist. Eine experimentelle Prüfung der Theorie hat noch nicht stattgefunden. *Kpl.*

O. Wiedeburg. Zur Diffusionstheorie [1]). — An die von Bose aufgestellte Diffusionsformel (vergl. das vorstehende Referat) knüpft der Verfasser eine Reihe von mathematischen Erörterungen, die sich hauptsächlich mit der Zulässigkeit der von Bose eingeführten Voraussetzungen beschäftigen, sowie mit den Wegen, die einzuschlagen sind, um unter experimentell möglichen Bedingungen die betreffende Gleichung zu integrieren. Aus der in Frage stehenden Formel kann man die Geschwindigkeit des nicht dissoziierten Moleküls W berechnen. Für Kochsalz bei 18° ist $W = 64.10^{-7}$. Schließlich macht der Verfasser noch einige Bemerkungen über den Diffusionskoeffizienten zweiwertiger Ionen. *Kpl.*

Hans Euler. Über den Zusammenhang zwischen der dissoziierenden Kraft, der Dielektrizitätskonstanten und der molekularen Beschaffenheit von Flüssigkeiten [2]). — Nach Nernst geht die dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels der Dielektrizitätskonstanten, nach Dutoit dem Grade der Polymerisation parallel. Um beide Annahmen zu prüfen, mißt der Verfasser das Leitvermögen einiger Alkalihaloide in den nicht assoziierenden Lösungsmitteln Nitrobenzol und Benzonitril und in den assoziierenden Medien Buttersäure, Isobuttersäure und Valeriansäure. Die Dielektrizitätskonstanten erstgenannter Medien sind etwa 30, die molekularen Leitvermögen der Salze 10 bis 20. Im Benzonitril nimmt das Leitvermögen mit steigender Verdünnung ab, bei Nitrobenzol wächst es kaum merklich bei der Verdünnung auf das vierfache Volumen. Die konzentrierten Lösungen leiten also, wie im Wasser, zu gut, was man durch die allgemeine Annahme erklären kann, daß die Ionen die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels erhöhen. Die molekularen Leitvermögen derselben Salze in den assoziierenden Säuren, deren Dielektrizitätskonstanten zwischen 2,6 und 2,9 liegen, ist kleiner als 0,01. In erster Linie ist die Dielektrizitätskonstante für die dissoziierende Kraft maßgebend, doch scheint sie häufig der Molekularassoziation parallel zu gehen, wie z. B. aus der hohen Dielektrizitätskonstante von Wasser-Äthylalkoholgemischen folgt. Die Annahme liegt nahe, daß Salzzusatz die molekulare Beschaffenheit des Wassers ändert, die Dielektrizitätskonstante und damit die dissoziierende Kraft

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 586—592. — [2]) Daselbst 28, 619—628.

erhöht. Möglicherweise werden durch Salzzusatz wie durch äußere Druckzunahme die komplexen „Eismoleküle“, deren Dielektrizitätskonstante klein anzunehmen ist, gespalten. Das Steigen der Dielektrizitätskonstante durch Salzzusatz ist nachgewiesen. Bei höheren Temperaturen nimmt die Dielektrizitätskonstante und auch die Veränderlichkeit des Molekularzustandes mit dem Salzgehalte ab; trotzdem scheint sich der Einfluß der Ionen auf die dissoziierende Kraft des Wassers mit der Temperatur nicht zu ändern, da das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für starke Elektrolyte auch bei höherer Temperatur nicht gilt. *W. A. R.*

J. W. Brühl. Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange[1]. — Die chemischen Verschiedenheiten der Lösungsmittel und ihr Einfluß auf den Lösungsvorgang ist gegenüber den physikalischen häufig vernachlässigt worden. Zwischen dem Sauerstoff- bezw. Stickstoffgehalt einer Substanz und ihrer ionisierenden Kraft besteht ein Zusammenhang, doch kann eine strenge Proportionalität aus verschiedenen Gründen nicht erwartet werden. Der Verfasser untersucht den Einfluß verschiedener Lösungsmittel — Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, α-Bromnaphtalin, Methyl- und Äthylalkohol — auf die tautomere Umwandlung des mesityloxydoxalsauren Äthyls aus der Enol- in die Ketoform. Die Umwandlung läßt sich refraktometrisch gut verfolgen, weil die Refraktion und besonders die Dispersion beider Formen auch in Lösung total verschieden ist. Der Verfasser arbeitet bei Zimmertemperatur, wo die Umwandlung sehr langsam verläuft. Weder durch den Vorgang der Lösung noch durch den der Verdünnung an sich findet Ketisierung statt, wenn auch die Molekularrefraktion und die Dispersion in allen Lösungsmitteln und Verdünnungen etwas verschieden ist. Die eigentlich chemischen Einflüsse der verschiedenen Lösungsmittel werden erst im Verlaufe der Zeit wirksam. Die Umwandlung in das Keton geht am langsamsten im Chloroform vor sich, im Benzol, Schwefelkohlenstoff und α-Bromnaphtalin schneller, in den beiden Alkoholen am schnellsten; und zwar tritt erst Gleichgewicht ein, wenn alle Substanz in die Ketoform übergeführt ist. Zwischen tautomerisierender, ionisierender und dielektrischer Kraft eines Mediums besteht ein Parallelismus. Die desmotrope Umwandlung wird wahrscheinlich durch eine intermediäre Ionisation des Enols eingeleitet, die Ionen lagern sich dann zu dem Keton um: ein singuläres, elektrolytisches Verhalten, Verfasser nennt die Enole Leiter dritter Ordnung. Der

[1] Zeitschr. physik. Chem. 30, 1—63; Ber. 32, 2326—2333.

Sitz der ionisirenden und tautomerisierenden Kraft sind die supplementären oder residualen Affinitäten der Sauerstoff- und der dreiwertigen Stickstoffatome. Verfasser führt den Begriff der „Medialenergie" ein, die jene Umwandlungen bewirkt. Sie ist mit der Wärmeenergie nicht identisch, steht aber in engem Zusammenhang mit ihr. Körper mit großer Medialenergie haben große Verdampfungswärme, Disgregationswärme, Schmelzwärme und spezifische Wärmen; sie neigen zur Assoziation. Auf die Tabellen und die Einzelheiten der Schlußfolgerungen kann nur hingewiesen werden. Rein chemische Methoden können die jeweilige desmotrope Form eines tautomerisierbaren Körpers im homogenen Zustande nicht immer sicher feststellen, weil sie fast stets das Gleichgewicht stören. Physikalische Methoden sind vorzuziehen; die Kryoskopie versagt hier; elektrische Methoden sind anwendbar, die refraktometrische aber ist sicherer und bequemer. *W. A. R.*

P. Walden. Über ein neues, anorganisches, ionisierendes Lösungsmittel [1]). — Das *flüssige Schwefeldioxyd* zeichnet sich dadurch aus, daß es eine große Anzahl *anorganischer Salze*, ferner viele *Kohlenwasserstoffe*, *Alkohole*, *Säuren*, *Ester*, *Basen* zum Teil mit sehr charakteristischen Farben und in großen Quantitäten löst. Mit solchen Lösungen lassen sich Wechselzersetzungen unter Bildung unlöslicher Salze, Farbreaktionen u. s. w. — wie mit wässerigen Lösungen — ausführen. Viele Salzlösungen zeigen elektrisches Leitvermögen; diese Größe wurde bei verschiedenen Verdünnungen gemessen an Schwefeldioxydlösungen der Jodide von Kalium, Natrium, Ammonium, Rubidium, Trimethylsulfinium, Tetramethylammonium, Tetraäthylammonium, ferner an Kaliumbromid, Kaliumrhodanid und Ammonrhodanid (Temperatur $= 0^{0}$). Das Leitvermögen ist durchweg erheblich, so daß Schwefeldioxyd als gutes Ionisationsmittel zu betrachten ist; einige Lösungen leiten besser als die entsprechenden wässerigen. Die für die wässerigen Lösungen geltenden Regelmäßigkeiten treffen für das Leitvermögen von Schwefeldioxydlösungen meist nicht zu. Diese Abweichungen veranlaßten den Verfasser, das Molekulargewicht einiger der in Schwefeldioxyd gelösten Salze nach der Landsberger-Walkerschen Siedepunktsmethode zu bestimmen. Die molekulare Siedepunktserhöhung ergab sich experimentell und aus der Verdampfungswärme zu 15,0. Für KJ, NaJ, RbJ und NH_4J wurde das *doppelte*, für KCNS, $S(CH_3)_3J$, $N(C_2H_5)_4J$ und

[1]) Ber. 32, 2862—2871.

$N(CH_3)_4J$ das einfache Molekulargewicht gefunden, was deswegen besonders bemerkenswert ist, weil alle diese Stoffe gute Elektrolyte sind, für die — ihrer Dissoziation entsprechend — sich ein kleineres Molekulargewicht ergeben sollte, als ihrer Formel entspricht. Eine Erklärung dieses der üblichen Auffassung von Elektrolytenlösungen widersprechenden Verhaltens kann bisher noch nicht gegeben werden. *Kpl.*

Harry C. Jones. Die elektrolytische Dissoziation einiger Salze in Methyl- und Äthylalkohol, gemessen nach der Siedepunktsmethode [1]. — Zur Feststellung der Dissoziationsverhältnisse von Salzen in Alkoholen ist nur die Siedepunktsmethode verwendbar, weil die Gefrierpunkte zu tief liegen und das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung meist nicht ermittelt werden kann. Die Hauptfehler der Siedepunktsmethode: Wärmeverlust durch Strahlung der Thermometerkugel und Störung des Wärmegleichgewichtes durch die kondensierte kalte Flüssigkeit, hat der Verfasser dadurch vermieden, daß er die Thermometerkugel in einiger Entfernung mit einem cylindrischen Platinblechmantel umgab und das Siederohr direkt in einen Asbestmantel stellte. — Die *molekulare Siedepunktserhöhung des Methylalkohols* wurde mit verschiedenen Stoffen zu 8,4 ermittelt. Von jedem untersuchten Stoff kam eine größere Anzahl von Konzentrationen zur Messung. Die aus den Siedepunktserhöhungen berechneten Dissoziationsgrade sind für 0,1-normale Lösungen in der folgenden Tabelle zusammengestellt; zum Vergleiche sind die entsprechenden Werte für wässerige Lösungen hinzugefügt.

Gelöster Stoff	Normalität der Lösung	Dissoziation in Wasser Proz.	Dissoziation in Methylalkohol Proz.	Dissoziation in Äthylalkohol Proz.
KJ	0,1	88	52	25
NaJ	0,1	84	60	33
NH_4J	0,1	—	50	—
KBr	0,1	86	50	—
NaBr	0,1	86	60	24
NH_4Br	0,2	—	49	21
CH_3COOK	0,1	83	36	16
CH_3COONa	0,1	—	38	14
$Ca(NO_3)_2$	0,1	—	15	5

[1] Zeitschr. physik. Chem. 31, 114—141.

Aus den Zahlen ergibt sich, daß sicherlich die von Thomson vermutete Proportionalität zwischen Dissoziationsvermögen eines Lösungsmittels und Dielektrizitätskonstanten desselben nicht besteht. Allgemeinere Gesetzmäßigkeiten über den Dissoziationsgrad ließen sich nicht auffinden. *Kpl.*

L. Kahlenberg und Azariah T. Lincoln. Dissoziierende Kraft von Lösungsmitteln [1]). — Die Verfasser prüften an Lösungen der Stoffe: $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $CuCl_2$, $AsCl_3$, PCl_3 in organischen Lösungsmitteln die Beziehungen der dissoziierenden Kraft einer Flüssigkeit zu anderen Eigenschaften. Zum Nachweis des Dissoziationszustandes dienten Messungen der Leitfähigkeit bei 25°, der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhung. Als Lösungsmittel wurden 72 Kohlenwasserstoffe oder Derivate derselben (Halogenverbindungen, Alkohole, Ketone, Ester u. s. w.), in möglichst reinem, besonders *wasserfreiem* Zustande verwendet. Ausgeschlossen werden mußten natürlich solche Fälle, wo äußere Merkmale (Trübung, Ausfallen von Niederschlägen u. s. w.) das Eintreten einer chemischen Umsetzung zwischen Lösungsmittel und Salz vermuten ließen. Die Verfasser stellen ihre Resultate zu einer interessanten Übersicht der Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der dissoziierenden Kraft der Lösungsmittel zusammen. Die Regel von Thomson-Nernst konnte bis auf wenige Ausnahmen als zutreffend anerkannt werden. Daß hingegen die Polymerisation der Lösungsmittel in keinem wesentlichen Zusammenhange mit der dissoziierenden Kraft steht, ging daraus hervor, daß eine ganze Reihe von monomolekularen Lösungsmitteln gut leitende Salzlösungen ergaben. Die Brühlsche Theorie stand ebenfalls häufig im Widerspruch mit den Tatsachen, muß daher also ebenso unhaltbar genannt werden. Im allgemeinen besitzen die Sauerstoffverbindungen zwar eine hohe dissoziierende Kraft, Chloral, Äthylkarbonat und die Äther bilden jedoch eklatante Ausnahmen. Auch der Umstand, daß die Ersetzung der Äthoxylgruppe durch Chlor, bei welcher die Anzahl der ungesättigten Verbindungen herabgesetzt wird, gut dissoziierende Lösungsmittel ergibt (z. B. Äthylchlorkarbonat), spricht gegen die Brühlsche Theorie. Einen weiteren Widerspruch bildet das schlechte Leitvermögen der Salzlösungen in den Amidoverbindungen. Die Gefrierpunkts- und Siedepunktsbestimmungen ergaben in mehreren Fällen andere Dissoziationsgrade als die Leitfähigkeitsmessungen, was durch die Assoziation

[1]) J. physic. Chem. 3, 12—35.

zwischen Lösungsmittel und Salz seine Erklärung finden dürfte. Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden. *R.*

A. T. Lincoln. Die elektrische Leitfähigkeit von nicht wässerigen Lösungen [1]). — Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation verdankt ihre allgemeine Anerkennung auf dem Gebiete der wässerigen Lösungen vornehmlich dem Umstande, daß die Bestimmungen des Dissoziationsgrades mittels der Leitfähigkeit und mit Hilfe osmotischer Methoden (Gefrierpunkt, Siedepunkt) gute Übereinstimmung aufwiesen. Diese Bedingung trifft aber für nicht wässerige Lösungen in vielen Fällen nicht zu. So zeigen sehr gut leitende Lösungen nach der Siedepunktsmethode keine Dissoziation. Verfasser diskutiert auf Grund umfangreicher Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Lösungen von Schwermetallverbindungen in nicht wässerigen Flüssigkeiten die Anwendbarkeit der Arrheniusschen Theorie. Während bei wässerigen Lösungen die molekulare Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung und Temperatur wächst, nimmt sie in manchen der beobachteten Fälle unter den gleichen Bedingungen ab. Besonders merkwürdig erscheint, daß wässerige Methylalkohollösungen mit einem Gehalt bis zu 60 Proc. Alkohol kleinere Werte liefern, als Lösungen in absolutem Alkohol. Nach Brühl beruht das Dissoziationsvermögen des Wassers auf dem Vorhandensein freier Valenzen des vierwertigen Sauerstoffes. Dagegen zeigen Ester und Äther, die ebenfalls ein derartiges Sauerstoffatom besitzen, keine dissoziierende Kraft, sondern liefern nur nicht leitende Lösungen. Ebenso erweisen sich die aus Brühls Hypothese über die ungesättigte Natur des dreiwertigen Stickstoffes folgenden Ergebnisse als nicht zutreffend. Lösungen in flüssigem Ammoniak, Diazoverbindungen u. s. w. liefern nicht leitende Lösungen. Ein schweres Bedenken gegen die allgemeine Fassung der Dissoziationslehre liegt in dem Umstande, daß die Einwirkung des Lösungsmittels auf die gelöste Substanz gar nicht berücksichtigt wird, trotzdem eine solche unzweifelhaft vorhanden ist, mag sie nun in chemischer Veränderung oder elektrolytischer Dissoziation oder der Spaltung komplexer Moleküle in einfachere bestehen. Eine endgültige Entscheidung über die Art dieser Einwirkung und eine durchgehende Klassifikation der Substanzen nach dieser Richtung ist zur Zeit noch nicht möglich. Auch die Theorie von Dutoit und Friderich [2]), daß Elektrolyte in nicht polymerisierten Lösungsmitteln den Strom nicht leiten, ist mit

[1]) Pharm. Rev. 17, 389—396. — [2]) Compt. rend. 125, 240; JB. f. 1897, S. 267.

den Tatsachen in Widerspruch. Wie Crompton fand, besteht die von Nernst geforderte Proportionalität zwischen Dissoziationsvermögen und Dielektrizitätskonstante nicht immer. Aber auch die von diesem Forscher aufgestellte Theorie der Assoziation gilt nicht, da nach den Resultaten Abeggs und des Verfassers gerade nicht assoziierte Flüssigkeiten gut leitende Lösungen geben. Eine durchweg gültige Theorie der hierher gehörigen Erscheinungen existiert zur Zeit noch nicht. Jedenfalls ist aber auch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation mit allen Hilfshypothesen nicht imstande, die oben erwähnten Ausnahmen zu erklären. Zahlenmäßige Belege werden in der vorliegenden Abhandlung nicht erbracht. *W. H.*

Alex. Naumann. Über Reaktionen in nicht wässerigen Lösungsmitteln [1]. — Es wurde das Verhalten der Lösungen von Mercurichlorid in Äther, Benzonitril, Äthylacetat, Benzol und Aceton, der Lösungen von Cuprichlorid in Äthylacetat, Benzonitril und Aceton sowie von Silbernitrat in Benzonitril und Pyridin gegen verschiedene Reagentien geprüft. Die Reaktionen sind vielfach dieselben wie in wässeriger Lösung, woraus man auf eine Ionisation der reagierenden Stoffe auch in den organischen Solventien schließen kann. Die Reaktionen werden teilweise durch die verschiedene Löslichkeit der entstehenden Stoffe in den organischen Lösungsmitteln gegenüber ihrem Verlauf in Wasser verändert; so liefert z. B. eine Baryumjodidlösung mit Silbernitrat in Pyridin einen Niederschlag von Baryumnitrat und das Silberjodid bleibt in Lösung, während in wässeriger Lösung umgekehrt das Silberjodid ausfällt und das Baryumnitrat löslich bleibt. *Hz.*

Wilhelm Eidmann. Ein Beitrag zur Erkenntnis des Verhaltens chemischer Verbindungen in nicht wässerigen Lösungen [2]. — Die folgenden Stoffe sind in *Aceton löslich*: $AlBr_3$, $Al(NO_3)_3$, $(NH_4)_2B_2O_7$, NH_4Br, NH_4J, NH_4NO_3, NH_4ClO_4, $(NH_4)_2S_2O_3$, $BaBr_2$, $Ba(ClO_3)_2$, BaJ_2, $Ba(NO_3)_2$, Br_2, $CdBr_2$, $CdCl_2$, CdJ_2, $Cd(NO_3)_2$, $CsNO_3$, $CaBr_2$, $Ca(ClO_3)_2$, $CaCl_2$, CaJ_2, $CeBr_3$, $CeCl_3$, CeJ_3, $Ce(NO_3)_3$, $Di_2(NO_3)_6$, $FeCl_3$, $FeCl_2$, $Cr(NO_3)_3$, J_2, KBr, KJ, KNO_3, $KMnO_4$, HgJ_2, $2\,KJ$, $CoBr_2$, $CoCl_2$, CoJ_2, $CuBr_2$, $CuCl_2$, $La(NO_3)_3$, $Li_2B_4O_7$, $LiBr$, $LiCl$, LiJ, $LiNO_3$, $MgBr_2$, $Mg(ClO_3)_2$, MgJ_2, $PdCl_2$, $PtCl_4$, $HgBr_2$, $HgCl_2$, HgJ_2, $RbBr$, $RbNO_3$, S, $AgNO_3$, $AgNO_2$, $SrCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $TlNO_3$, UBr_4, UO_2Cl_2, UO_2J_2, $UO_2(NO_3)_2$, $BiCl_3$, $ZnCl_2$, ZnJ_2, $SnCl_4$, $SnCl_2$, SnJ_4. Dagegen sind *unlöslich* in Aceton:

---

[1]) Ber. 32, 999—1004. — [2]) Inaug.-Diss. Gießen 1899; Ref. Chem. Centr. 1899, II, S. 1014—1015.

$Al(OH)_3$, Al_2O_3, Ammonkarbonat käufl., NH_4Cl, $NH_4H_2PO_3$, NH_4AsO_2, $(NH_4)_2HPO_3$, $(NH_4)_4P_2O_7$, $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2SO_3$, $(NH_4)_2HAsO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)HCO_3$, $(NH_4)H_2PO_4$, NH_4HSO_4, $NH_4.H.SO_3$, $(NH_4)_3PO_4$, Sb_2O_3, As_2O_3, $Ba(BrO_3)_2$, $BaCO_3$, $BaCl_2$, $Ba(OH)_2$, $Ba(JO_3)_2$, BaO, BaO_2, $PbCl_2$, PbJ_2, PbO, PbO_2, Pb_3O_4, CdO, CdS, $CsCl$, Cs_2SO_4, $CaCO_3$, $Cd(OH)_2$, CaO, $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CrCl_3$, Cr_2O_3, Fe_2O_3, $FeSO_4$, $KBrO_3$, K_2CO_3, $KClO_3$, KCl, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, KOH, KNO_2, $K_2H_2Sb_2O_7$, K_2SO_4, K_2S, $CuBr$, $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$, $CuCl$, CuF_2, CuJ, CuO, $CuSO_4$, CuS, Cu_2S, $LiCO_3$, LiF, $LiOH$, $LiBO_2$, Li_3PO_4, Li_2SiF_6, Li_2SO_4, $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$, MgO, $MgSO_4$, MnO_2, $MnSO_4$, $NaHCO_3$, $NaHSO_3$, $Na.NH_4.HPO_4$, Na_2CO_3, $NaCl$, $NaOH$, Na_2SO_4, $NiCl_2$, $NiSO_4$, P_2O_5, $HgBr$, $HgCl$, HgO, HgS, $RbCl$, Rb_2SO_4, $AgBr$, Ag_2CO_3, $AgCl$, AgJ, Ag_2O, Ag_3PO_4, $Ag_4P_2O_7$, Ag_2SO_4, SiO_2, $SrCO_3$, $Sr(OH)_2$, $Sr(BO_2)_2$, SrO, $SrSO_4$, SrS, SrO_2, $TlBr$, TlJ, Bi_2O_3, $ZnCO_3$, ZnO, $ZnSO_4$, SnS_2, SnS. — Eine acetonische Kupferchloridlösung, die im frischen Zustande dunkel gelbgrün, später hell gelbbraun ist, gibt mit $SnCl_2$ eine Fällung von Kupferchlorür, mit $CaBr_2$ fällt Kupferbromür, mit Jodiden fällt Kupferjodür aus, wobei Brom bezw. Jod frei wird. Gasförmiges Ammoniak scheidet aus der acetonischen Kupferchloridlösung blaugrünes $CuCl_2.2NH_3$ ab. — Der Verfasser beschreibt weiterhin die Reaktionen der Kupferchloridlösungen mit Metallen, sowie eine ganze Reihe Umsetzungsreaktionen der anderen Kupferhalogenverbindungen in Aceton. — Ferner wurde eine größere Anzahl von Stoffen auf ihre *Löslichkeit in Methylal* geprüft. Löslich sind: $SbCl_3$, $Cd(NO_3)_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, $HgCl_2$, HgJ_2, $Hg(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $BiCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $SnCl_2$. Unlöslich in Methylal sind: $AlCl_3$, $BaCO_3$, $PbCl_2$, $CdCl_2$, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, $Ca(NO_3)_2$, CaO, CaS, $FeCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, KOH, KJ, K_2S, $CuCl$, $MgCO_3$, MgO, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, $NiCl_2$, $HgCl$, HgO, $AgCl$, $SrCO_3$. — Auch die Reaktionen einiger dieser Methylallösungen wurden untersucht. *Kpl.*

E. C. Franklin und C. A. Kraus. Umsetzungen zwischen einigen in flüssigem Ammoniak gelösten Salzen [1]. — Das flüssige Ammoniak steht dem Wasser in bezug auf Lösungsfähigkeit und Dissoziationsvermögen sehr nahe; deswegen sollte festgestellt werden, ob auch „doppelte Zersetzungen" in Ammoniak in ähnlicher Weise verlaufen wie in Wasser. Zu diesem Zwecke wurde die Fällbarkeit der in flüssigem Ammoniak als Nitrat gelösten Metalle Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Mn, Co, Ni, Cd, Hg", Pb,

[1]) Amer. Chem. J. 21, 1—8.

Ag, Cu durch verschiedene Agentien untersucht. In Ammoniak gelöstes Ammonchlorid fällt Na und Hg" nicht, alle anderen genannten Metalle werden mehr oder weniger schnell als im Ammoniak unlösliche Chloride abgeschieden. Durch Ammonbromid wurden Na, K und Hg" nicht gefällt, die anderen Metallbromide scheiden sich wegen ihrer größeren Löslichkeit schwieriger ab als die Chloride; bei der großen Löslichkeit der Jodide in Ammoniak wurden durch NH_4J nur Niederschläge mit Ba und Sr erhalten. Dagegen wurden durch Ammonsulfid alle Metalle — die Alkalien ausgenommen — gefällt; die Natur dieser Sulfidniederschläge ist noch nicht sichergestellt; beim Magnesium scheint ein Magnesium-Ammoniumsulfid, $2MgS.(NH_4)_2S.xNH_3$, zu entstehen. — Das sehr wenig in Ammoniak lösliche Ammonchromat fällt alle angegebenen Metalle, mit Ausnahme von Lithium und Natrium; sehr ähnlich verhält sich auch Ammoniumborat. *Kpl.*

J. F. Clark. Elektrolytische Dissoziation und Giftwirkung [1]. — Es sollte die relative und absolute Giftwirkung einer Reihe von Stoffen auf die Schimmelpilze festgestellt werden. Als geeignetes Versuchsmaterial erwiesen sich die Arten: Aspergillus flavus, Sterigmatocystis nigra, Oedocephalum albidum und Penicillium glaucum, die bei 28° nach der van Tieghemschen Hängetropfenmethode untersucht wurden. Um Konzentrationsänderungen der Versuchstropfen zu verhindern, wurde das Versuchsgefäß mit derselben Lösung beschickt, die den Tropfen bildete. Die Versuche über geeignete Nährlösungen ergaben, daß ein Zuckerrübenaufguß gut verwendbar ist. Für die Beurteilung der Giftwirkung der verschiedenen Stoffe wurde hauptsächlich diejenige Konzentration zugrunde gelegt, welche Wachstum verhindert, weil die Abtötung oft schwer festzustellen ist. — Da es nicht möglich ist, das sehr umfangreiche Versuchsmaterial im Auszuge wiederzugeben, so mag eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse genügen: Schimmelpilze sind gegen Giftwirkungen viel widerstandsfähiger als höhere Pflanzen, doch zeigen die einzelnen Arten den verschiedenen Stoffen gegenüber mehr oder weniger beträchtliche Unterschiede. — Die Verhinderung der Sporenkeimung durch einen Stoff läßt keine Schlüsse zu über dessen Fähigkeiten zur Abtötung des Pilzes. Die Hydroxylionen sind für Pilze giftiger als die Wasserstoffionen. Die Giftwirkung von Cl, Br, J nimmt mit steigendem Atomgewicht zu. Cyanion ist sehr giftig; das gleiche gilt für Quecksilberchlorid und Silbernitrat, denen sich

[1]) J. physic. Chem. 3, 263—316.

Kaliumbichromat, Kaliumchromat und Formaldehyd eng anschließen. Blausäure ist ein sehr wirksames Gift, dagegen wirkt Strychnin auf Pilze kaum ein. Ni, Co, Fe, Cu und Zn äußern ihre Giftwirkung in der angegebenen Reihenfolge. — Für die hier untersuchte Wirkung ist es unwesentlich, ob das Element für die Ernährung der Pflanze notwendig ist oder nicht. — Im Laufe der Untersuchung konnte kein neuer Beweis dafür erbracht werden, daß die chemische Aktivität eines Stoffes ganz oder wenigstens hauptsächlich von dem dissoziierten Teile abhängig ist. — Von acht untersuchten Säuren waren bei sechs die ungespaltenen Moleküle giftiger als die Ionen. — Die Anionen von HCl, HNO_3 und H_2SO_4 haben auf Pilze nur geringe Giftwirkung. — Bezüglich aller Details sowie der Ergebnisse, die nur für den Botaniker von Interesse sind, sei auf das Original verwiesen. *Kpl.*

L. Maillard. Die Rolle der Ionisation bei der Giftwirkung der Metallsalze: Kupfersulfat und Penicillium glaucum [1]. — Der Verfasser hat untersucht, in welcher Weise Kupfersulfat in Gegenwart von Ammonsulfat auf das Wachstum von Penicillium glaucum einwirkt. Bei konstantem Ammonsulfatgehalt wird das Wachstum in steigendem Maße mit steigender Kupferkonzentration herabgedrückt. Ist der Kupfergehalt der Lösung konstant, so begünstigen steigende Zugaben von Ammonsulfat das Wachstum mehr und mehr wegen der Herabsetzung der Dissoziation des Kupfersulfates. — Ändert man die Konzentrationen beider Salze, so hängt Förderung oder Schädigung des Wachstums von den stattfindenden Änderungen des Konzentrationsverhältnisses ab. *Kpl.*

Stöchiometrie fester Körper.

M. Kuhara und M. Chikashigé. Eine Methode der Schmelzpunktsbestimmung [2]. — Um einige Schwierigkeiten, welche der Methode der Schmelzpunktsbestimmung mittels des Kapillarröhrchens anhaften, zu vermeiden, bringen Verfasser die Substanz in möglichst dünner Schicht zwischen zwei Hälften eines Deckgläschens für mikroskopische Zwecke und befestigen dieselben aufeinander durch einen darumgeschlungenen Platindraht. Solange die Substanz fest ist, erscheint das Glas an der Stelle, wo sich die Substanz befindet, opak, beim Schmelzen der Substanz wird das Glas durchsichtig. Die Glasplättchen mit der Substanz werden samt dem Thermometer in ein weites Probierrohr hineingehängt.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 26—29. — [2]) Chem. News 80, 270—271.

und dieses als Luftbad bis nahe an den Rand in ein Schwefelsäurebad gesenkt. Der weitere Vorgang geschieht nach der alten Methode. Die Glasplättchen können beliebig oft gebraucht werden. Die Resultate, welche Verfasser mit dieser Vorrichtung erhielten, zeigen gute Übereinstimmung. Der Schmelzpunkt der Phtalsäure wurde, entgegen den früher angegebenen sehr schwankenden Zahlen, zwischen 184 und 213°, sowohl für die kristallisierte als auch für die pulverisierte Substanz konstant zu 203° bestimmt. *B.*

A. A. Shukoff. Über eine neue Methode zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur [1]). — In einem mit Vakuummantel umgebenen Glasgefäße wird die klar geschmolzene Flüssigkeit geschüttelt und der konstante Stand des eintauchenden Thermometers abgelesen. Die Methode ist besonders gut für niedrig schmelzende Fette wie Kokosöl und für Gemische von Öl- und Stearinsäure anwendbar, die sonst nur ungenaue Erstarrungspunkte zeigten. Auf diese Weise ergab sich z. B. der Erstarrungspunkt für

Ölsäure	9°	Ölsäure + 5 Proz. Stearinsäure	15,2°
„ + 1 Proz. Stearinsäure (Schmelzp. 51°)	10,6°	Phenol	40,1°
Ölsäure + 3 Proz. Stearinsäure	13,1°	Diphenylamin	52,7°

W. H.

R. Cussak. Über die Schmelzpunkte der Mineralien [2]). — Mit Hilfe des Meldometers von Joly [3]) bestimmte der Verfasser die Schmelzpunkte einer großen Anzahl von Mineralien. Als „unschmelzbar“, d. h. unschmelzbar bei Platinschmelztemperatur, bezeichnet der Verfasser Zirkon, Korund, Wavellit. „Quarz erweicht bei 1406°, wird bei 1426° flüssig wie Glycerin, bei 1440° dünnflüssig wie Wasser“ (?). *Bdl.*

G. Tammann. Herrn F. W. Küsters Bemerkungen über die Kristallisationsgeschwindigkeit [4]). — Die Ausführungen Küsters [5]) sind unhaltbar. — Die Arbeit enthält sonst kein tatsächliches Material. *Hz.*

G. Tammann. Über die Kristallisationsgeschwindigkeit III [6]). — Die Tatsache, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit anfangs mit zunehmender Unterkühlung anwächst, kann weder durch Verunreinigungen der Schmelze noch dadurch erklärt werden, daß die Richtung der Kristalle zu den Gefäßwänden nicht parallel sei. Dagegen zeigen neuere Versuche, daß die Langsamkeit

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 563—564. — [2]) Proc. R. Irish Academy [3] 4, 399—413; Chem. Centr. 70, I, 797. — [3]) JB. f. 1892, S. 331. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 96—98. — [5]) Daselbst 25, 480; 27, 225; JB. f. 1898, S. 75, 77. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 51—76.

der Wärmeableitung an der Kristallisationsgrenze die Kristallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit zu der Unterkühlung setzt. Wie Beobachtungen beim Apiol, Benzophenon und Salol ergeben, ist die Kristallisationsgeschwindigkeit polymorpher Kristalle desselben Stoffes sehr verschieden. Beim Benzophenon konnte die Umwandlungsgeschwindigkeit einer labilen in eine stabile Form, beim Benzophenon, Apiol und Betol konnten die spezifischen Wärmen bestimmt werden. *Hz.*

Heinrich Vater. Über den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallisation des Calciumkarbonates. Teil VII [1]). — In Fortführung seiner früheren Untersuchungen [2]) studiert Verfasser den Einfluß der Sulfate des Calciums, Kaliums und Natriums auf die Kristallisation des Calciumkarbonates. Auf die kristallographischen Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Die Hauptresultate sind folgende: 1. Der Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallisation ist um so größer, je langsamer dieselbe vor sich geht. 2. Die Angabe Credners, daß das Calciumkarbonat aus calciumsulfathaltigen Lösungen teilweise als Aragonit auskristallisiere, beruht auf Irrtum. 3. Das Calciumkarbonat scheidet sich aus kohlensaurer Lösung in Gegenwart von Calcium-, Kalium- und Natriumsulfat als einzigen Lösungsgenossen bei Zimmertemperatur ausschließlich als Kalkspat aus. Bezüglich der Abhängigkeit der Kristallform von dem quantitativen Gehalt an den einzelnen Salzen sei auf das Original verwiesen. *W. H.*

Heinrich Vater. Über den Einfluß der Lösungsgenossen u. s. w. Teil VIII [3]). Verfasser faßt die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Alkalikarbonatlösungen auf Gips und Anhydrit folgendermaßen zusammen. 1. Bei der Einwirkung von Alkalikarbonatlösungen auf Gips und Anhydrit entsteht bei niedriger Temperatur ausschließlich Kalkspat. 2. Somit beruht die Angabe von C. Becquerel, daß sich bei diesen Bedingungen unter Umständen Aragonit bilde, auf Irrtum. 3. Hiermit wird auch jene Folgerung von C. Becquerel hinfällig, wonach das häufige Zusammenvorkommen von Aragonit und Gips durch die Einwirkung des Calciumsulfates auf das sich ausscheidende Calciumkarbonat bedingt werde. 4. Die von Gustav Rose aufgestellte Regel, wonach bei Temperaturen unter etwa 30° Kalkspat die stabile Modifikation von sich ausscheidendem Calcium-

[1]) Zeitschr. Kristall. 30, 485—508. — [2]) JB. f. 1898, S. 116, 117. — [3]) Zeitschr. Kristall. 31, 538—578.

karbonat bildet, erscheint nunmehr als allgemeingültiger Satz. Die einzige gegenwärtig bekannte Ursache, welche unter Umständen bewirkt, daß sich reines Calciumkarbonat als stabiler Aragonit ausscheidet, ist eine etwa 30° übersteigende Temperatur. 5. Der von Gustav Rose und E. F. Geinitz als Pseudomorphose von Aragonit nach Gips beschriebene Schaumkalk entspricht in jeder Hinsicht den Angaben dieser Autoren. Zur Erklärung seiner Bildung genügt jedoch nach 1. die einfache Annahme einer Umwandlung des Gipses durch Alkalikarbonatlösung nicht, was auch der Versuch bestätigt. *W. H.*

Edm. van Aubel. Über die Änderung der Wärmeleitfähigkeit beim Schmelzen[1]). — An dem Thymol ist beobachtet worden, daß die Wärmeleitfähigkeit beim Übergang aus der festen in die flüssige Phase beträchtlich kleiner wird. Dasselbe ergab sich bei dem Chlorcalcium, jedoch ist die Bestimmung nicht vollkommen sicher. Natriumphosphat, Paratoluidin und Naphtylamin zeigten beim Schmelzen keine Diskontinuität der Leitfähigkeitskurve (Lees 1898). Für flüssiges Wasser bestimmte Weber das Wärmeleitvermögen bei 0° zu 0,0722, für Eis bei — 21° bis einige Grade unter Null Straneo zu 0,30 bis 0,31. Danach tritt beim Wasser ein starker Abfall der Konstanten im Schmelzpunkt ein. *W. H.*

G. Tammann. Über die Änderung der Schmelzwärme auf der Schmelzdruckkurve[2]). — Wenn zwischen festem und flüssigem Aggregatzustande ein kritischer Punkt bestehen soll, so müssen in diesem die spezifischen Volumina beider Phasen gleich sein und die Energiedifferenz verschwinden. Ein Maß für letztere bietet die Schmelzwärme, die mit der Annäherung an den kritischen Punkt stets kleiner werden muß. Verfasser leitet für die Abhängigkeit der Schmelzwärme von der Temperatur bei konstantem Druck, sowie für die Lage der Schmelzwärme auf der Schmelzdruckkurve eine Formel ab. Es wird ferner abgeleitet, daß die spezifische Wärme im flüssigen Zustande größer ist als die im festen. Die Beziehung ergibt sich auch aus mehreren Literaturangaben. Eigene experimentelle Beläge werden nicht erbracht. Die von Heydweiller am Menthol beobachteten Erscheinungen[3]) treten nicht auf, wenn man statt in starkwandigen Kapillaren, im Reagenzglas oder zwischen Glasplatten den Versuch anstellt. Ein Beweis für den kontinuierlichen Übergang fest-flüssig ist noch nicht erbracht. *W. H.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 563—564. — [2]) Ann. Phys. [N. F.] 67, 871—878. — [3]) JB. f. 1898, S. 68.

G. Tammann. Über die Grenzen des festen Zustandes. III[1]). — Verfasser hat seine Bestimmungen der Schmelzdruckkurven einer Reihe von chemischen Verbindungen in gleicher Weise wie früher[2]) fortgesetzt und gelangt zu folgenden Resultaten: 1. Die Schmelzkurven krümmen sich, solange die Schmelzwärme positiv ist, der Druckachse zu. Dies gilt sowohl für steigende als auch fallende Kurven. Dieselbe Regel gilt auch für die Umwandlungskurven. Doch tritt hier in einem seltenen Falle; beim Ammoniumnitrat, der Fall ein, daß die Krümmung der Umwandlungskurve ausnahmsweise die entgegengesetzte ist, dem entspricht ein abnormes Verhalten der spezifischen Wärmen. 2. Die Erfahrung lehrt, daß auch bei Drucken und Temperaturen, für welche die Schmelzwärme, wie aus den Werten von $dT:dp$ zu urteilen ist, dem Nullwert nahekommt (Essigsäure und Diäthylamin) oder denselben erreicht (Wasser und Jodsilber), die Differenz der spezifischen Volumina des Flüssigen und Kristallisierten noch recht erheblich ist. 3. Steigt die Schmelzkurve bei wachsendem Druck zu höheren Temperaturen, so liegen wahrscheinlich die extrapolierten maximalen Schmelzpunkte folgender Stoffe bei folgenden Drucken und Temperaturen:

Naphtalin	261°	11 500 kg	Blausäure	81°	7400 kg
Kohlensäure . . .	+ 60°	13 000 „	Essigsäure		4600 „
Äthylendibromid .	178°	12 900 „	Dimethyläthylcarbinol	36,5°	4750 „
$CaCl_2 . 6H_2O$ . . .	86°	10 000 „			

Bei Dimethyläthylcarbinol wurden die Messungen bis 34,3° und 4400 kg, also bis ganz in die Nähe des maximalen Schmelzpunktes fortgesetzt. 4. Die Werte $dT:dp$ sind bei verschiedenen Stoffen für denselben Druck nicht unerheblich voneinander verschieden. Bei $p = 0$ hat Naphtalin den größten Wert: + 0,0366°, einen bedeutend kleineren Chlorcalciumhydrat: + 0,0116°, und die kleinsten Natrium: 0,0077°, Quecksilber: 0,0054°, Wasser: — 0,00714°. 5. Es wurden bei einigen Stoffen Tripelpunkte realisiert, bei denen die Flüssigkeit mit zwei polymorphen Kristallen im Gleichgewicht ist. Diese Punkte liegen bei folgenden Drucken und Temperaturen:

Kohlensäure . . .	— 7,5°	2800 kg	Trimethylcarbinol . .	60°	1800 kg
Essigsäure	44 °	1900 „	Schwefel	15°	1320 „

Schließlich wurde noch ein Tripelpunkt, in dem drei polymorphe Kristalle miteinander im Gleichgewichte sind, beim Ammoniumnitrat: 64,2° und 930 kg, aufgefunden. *W. H.*

[1]) Ann. Phys. 68, 553—583, 629—657. — [2]) JB. f. 1898, S. 69.

W. Spring. Die Plastizität fester Körper und ihre Beziehungen zu der Gesteinsbildung[1]). — Verfasser gibt in diesem zusammenfassenden Vortrage einen Überblick über seine Versuche, feste Körper unter Druck zusammenzuschweißen, und die Schlüsse, welche sich daraus auf die Entstehung der Gebirge ziehen lassen. Die Sedimentärgesteine, die aus einzelnen Sandkörnern entstanden sind, besitzen außerordentliche Festigkeit, ohne daß ein Bindemittel die einzelnen Partikelchen zusammenhält und ohne daß vorher Übergang in die flüssige Phase (Schmelzen, Lösung) eingetreten ist. Das Zusammenschweißen konnte nun durch den Druck allein bewirkt sein, jedoch blieb Sand trotz eines Druckes von 10000 Atm. dasselbe lockere Pulver wie vorher. Diesem Drucke würde eine Höhe von 50000 m entsprechen, welche ohnehin ausgeschlossen ist. Anders verhalten sich die Metalle. Setzt man sie den hohen Drucken aus, so geben sie Erscheinungen, als wenn sie vorher geschmolzen wären. Daß aber die Wärme nicht die Ursache ihres Verhaltens ist, folgt daraus, daß die Temperatursteigerung nur einen Bruchteil eines Grades beträgt. Dies läßt sich aus der mechanischen Wärmetheorie ableiten, wurde aber auch direkt durch den Versuch bestätigt, indem z. B. Phoron vom Schmelzpunkte 28°, wie aus einem sinnreichen Experimente hervorging, auch bei den höchsten Drucken nicht schmolz. Es bleibt also nur die Annahme einer Diffusion auch im festen Zustande. Für diese Auffassung spricht die Bildung von Legierungen beim bloßen Aneinanderpressen von Metallen, so die Entstehung von Bronze aus Kupfer und Zinn. Hierbei ergab sich die interessante Erscheinung, daß nur solche Metalle sich durch Druck zusammenschweißen lassen, die sich auch zu lösen vermögen. Das Diffusionsvermögen ist nun um so größer, je einfacher die Moleküle sind, d. h. je größer die Flüchtigkeit, die Schmelzbarkeit und die Schweißbarkeit der Verbindung ist. Dementsprechend zeigen Diamant, Quarz u. s. w. keine Diffusionserscheinungen. Auch ohne Druck konnten Metalle zusammengeschweißt werden, wenn man die Diffusion durch Erwärmen erhöht. Wurden zwei ganz eben geschliffene Metallplatten nur aufeinander gelegt und auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes längere Zeit erhitzt, so war deutlich Schweißung eingetreten, die bei zwei Platten des gleichen Metalles so weit ging, daß die Verbindungsstelle nicht mehr sichtbar war. Auch hier trat eine Vereinigung nur in den Fällen ein, wo die beiden Metalle gleichzeitig auch ineinander

[1]) Belg. Acad. Bull. 1899, S. 790—815.

löslich waren. Daß es sich hierbei wirklich um Diffusionserscheinungen handelt, die vollständig den Vorgängen in Lösung entsprechen, das beweist das Verhalten des Salzpaares Baryumsulfat—Natriumkarbonat, das im festen Zustande unter Druck zu demselben Gleichgewichtszustande führte, wie das reziproke Paar Natriumsulfat—Baryumkarbonat unter den gleichen Bedingungen. Eine solche Umsetzung bei einer reversiblen Reaktion wird in gleicher Weise durch das Massenwirkungsgesetz geregelt, wie der gleiche Prozeß in Lösung. Feste und flüssige Phase unterscheiden sich demnach nur graduell durch ihre molekulare Beweglichkeit. Es kommen aber noch andere Umstände in Betracht. Eine Reaktion kann durch Druck nur in dem Falle eingeleitet werden, daß gleichzeitig eine Volumenkontraktion damit verknüpft ist. Jedoch sind die Volumverhältnisse nicht allein maßgebend, da z. B. Silber und Schwefel sich außerordentlich leicht vereinigen, während dieselbe ebenfalls unter Kontraktion verlaufenfe Reaktion zwischen Zink und Schwefel nicht stattfindet. Es kommt eben noch die gegenseitige Löslichkeit u. a. in Frage. Umgekehrt kann bei Reaktionen, die unter Dilatation vor sich gehen, die Spaltung einer Verbindung eintreten, z. B. wurde Calcium-Kupferacetat durch Druck zerlegt. Der Satz „corpora non agunt nisi fluida“ kann also nicht mehr aufrecht erhalten werden, nur die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Fluidität geändert. Da kein Wesensunterschied zwischen Affinität und Kohäsion besteht, ist zu erwarten, daß auch Umwandlungen von Elementen oder Verbindungen in allotrope Modifikationen nur unter dem Einflusse des Druckes realisierbar sein müßten. Dies ist in der Tat der Fall, wie z. B. am Schwefel, Arsen und namentlich am Diamanten sich nachweisen ließ. Da den Urpartikeln der Sedimentärgesteine Plastizität und Schweißbarkeit fehlten, konnten die Gebirge sich nicht durch Druck allein bilden, vielmehr trug zu ihrer Entstehung vornehmlich die Feuchtigkeit bei. Auch gewöhnlich als unlöslich geltende Substanzen lösen sich in Wasser unter Druck und werden beim Nachlassen des Druckes wie von einer übersättigten Lösung wieder abgegeben. Diese Sandabscheidung wirkt als Bindemittel zwischen den nicht gelösten Partikeln. Es gilt dies aber nur für Körper, deren Lösung mit einer Kontraktion verbunden ist. Daß in der Tat die Sedimentärgesteine einerseits aus Quarz, andererseits aus der verkittenden primär gelösten Kieselsäure bestehen, zeigte ihr Verhalten gegen Kalilauge, die die amorphe Kieselsäure löste und dadurch das Zerfallen des ursprünglichen Gesteines bewirkte, während die Quarzstückchen nicht

angegriffen wurden. In Wirklichkeit sind nun Gesteine nicht stets so hohen Drucken ausgesetzt, wie sie bei diesen Versuchen angewandt wurden. Es war deshalb zu prüfen, ob auch ohne Druck Sand durch Kieselsäurelösung verkittet werden konnte. Dies war nicht der Fall, da beim Eintrocknen eine zu starke Zusammenziehung der Flüssigkeit eintrat und der Zusammenhang zwischen den einzelnen Partikelchen nicht erhalten blieb. Wohl aber trat Verkittung ein, wenn ein schwacher, kontinuierlicher Druck darauf lastet, ähnlich wie man zwei Holzstücke aneinander drücken muß, um sie zusammenzuleimen. Dieser Druck wird durch darauf liegende Sandschichten ausgeübt. In ähnlicher Weise können die Kalkgebirge aus dem Muschelkalk mit Hilfe einer unter Druck entstandenen Lösung von Calciumkarbonat oder -bikarbonat entstanden sein, welche nach dem Verdunsten des Wassers und Abgabe der Kohlensäure die Verkittung bewirkte. *W. H.*

Rudolf Schenck. Über amorphe Körper und flüssige Kristalle[1]). — Verfasser diskutiert eingehend die charakteristischen Eigenschaften des flüssigen und festen Aggregatzustandes. Überall finden sich Übergänge. Die amorphen Körper sind Flüssigkeiten mit großer innerer Reibung, den Kristallen entsprechen die ausführlich beschriebenen kristallinischen Flüssigkeiten. Da der Unterschied zwischen flüssiger und fester Phase nur quantitativ ist, erscheint es zweckmäßig, unabhängig vom Aggregatzustande die Körper in kristallinische und amorphe einzuteilen. Bei ersteren sind die Moleküle nach bestimmten Gesetzen im Raum orientiert, die Eigenschaften mithin von der Richtung abhängig, die amorphen Substanzen dagegen entbehren jeder Gesetzmäßigkeit in der Anordnung. *W. H.*

Rudolf Schenck. Untersuchungen über die kristallinischen Flüssigkeiten III[2]). — Verfasser wendet sich zunächst gegen die von Quincke ausgesprochene Vermutung, daß in den von Lehmann als flüssige Kristalle bezeichneten Substanzen gar keine chemischen Individuen vorlägen. Vielmehr beständen sie aus festen, kleinen Partikelchen, die von einer dünnen, mit der umgebenden Flüssigkeitsschicht nicht mischbaren Flüssigkeitshaut umgeben seien. Verfasser prüft diese Hypothese an dem p-Azoxyanisol. Das Existenzgebiet der anisotropen flüssigen Modifikation ist durch die Temperaturen 116° und 134° begrenzt. Wird die Substanz auf über 134° erhitzt und die Schmelze

[1]) Naturw. Rundsch. 14, 236—239. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 280—288; vergl. JB. f. 1898, S. 66—68.

filtriert, so scheiden sich beim Abkühlen reinere Kristalle ab, während eventuell vorhandene Verunreinigungen sich in der Mutterlauge anreichern. In diesem Falle müßten die Umwandlungspunkte verschiedener, so erhaltener Fraktionen von flüssigen Kristallen voneinander differieren, was aber nicht beobachtet werden konnte. Die Annahme von Quincke kann daher nur für den Fall zutreffen, wenn es sich um eutektische Gemische der festen Partikeln und der beigesellten Verunreinigung handeln würde. Das Verhältnis der beiden Komponenten müßte sich dann aber durch Umkristallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln ändern und dementsprechend die resultierenden Kristalle ebenfalls Differenzen im Umwandlungspunkte aufweisen. Ein Versuch ergab für Kristalle aus Alkohol 133,60°, aus Aceton 133,60°, aus Chloroform 133,55° für den Übergang in die isotrope Form. Die Umwandlungstemperatur ist daher für alle drei identisch, um so mehr, als bereits geringe Konzentrationsänderungen einer Verunreinigung den Punkt beträchtlich herabdrücken. Denn, wie Verfasser früher gezeigt hat, bewirkt ein Grammmolekül einer Verbindung in 100 g p-Azoxyanisol eine Erniedrigung der Umwandlungstemperatur um 750°. Einer Differenz von 0,1° würde also eine Änderung um $^1/_{7500}$ Grammmolekül in der Konzentration der Verunreinigung entsprechen. Verfasser hält demnach die ursprüngliche Auffassung von Lehmann, daß es sich bei den kristallinischen Flüssigkeiten um chemische Individuen handelt, für die zutreffende. Nach Ostwald soll sich das Stabilitätsintervall der kristallinischen Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes zwischen fester und flüssiger Phase befinden. Darauf deutet z. B. der geringe Unterschied in der Dichte der isotropen und anisotropen Modifikation und die geringe Umwandlungswärme hin. Um den Abstand des Umwandlungspunktes von der kritischen Temperatur zu bestimmen, verfährt Verfasser folgendermaßen: Der kritische Punkt ist dadurch charakterisiert, daß in ihm die Umwandlungswärme $= 0$ ist. Aus der bekannten Umwandlungswärme bei gewöhnlichem Druck läßt sich die kritische Temperatur berechnen, wenn der entsprechende Temperaturkoeffizient bekannt ist. Dieser beträgt $du/dt = c_1 - c$, worin u die Umwandlungswärme, c_1 die spezifische Wärme der flüssigen isotropen, c die der anisotropen Modifikation bedeutet. Der Abstand $\varDelta$ der Übergangs- von der kritischen Temperatur folgt aus der Beziehung: $u - (c_1 - c)\varDelta = 0$, also $\varDelta = u/c_1 - c$. c_1 und c wurden in dem von Schuller und Wartha beschriebenen Eiskalorimeter bestimmt. Das eingesogene Quecksilber wurde nicht volumetrisch, sondern durch Wägung

gemessen. Für die anisotrope Form ergab sich in zwei Beobachtungen die spezifische Wärme zu 0,53 bezw. 0,62, für die isotrope 0,37 bezw. 0,38. Die relativ große Abweichung im ersteren Falle ist hauptsächlich auf den Dimorphismus des p-Azoxyanisols zurückzuführen, da man es nicht in der Hand hat, beim Abkühlen die eine oder die andere Modifikation rein zu erhalten. Infolge ihres verschiedenen Energieinhaltes differieren die Werte je nach der Zusammensetzung des Materiales aus der α- und β-Form. Man erhält daher nur gewisse Grenzwerte. Nach früheren Messungen[1]) ist $\varkappa = 4{,}42$ kal. $du/dt = c_1 - c = 0{,}37 - 0{,}53 = -0{,}16$ kal. bezw. $= 0{,}38 - 0{,}62 = -0{,}24$ kal. Die Umwandlungswärme nimmt also mit jedem Grad um 0,16 bezw. 0,24 kal. ab. $\Delta = 4{,}42/0{,}16 = 27{,}6^0$ bezw. $= 4{,}42/0{,}24 = 18{,}4^0$. Daraus lassen sich die nötigen Drucke zur Erreichung der kritischen Temperatur berechnen. Für Erhöhung um 1^0 sind, wie früher gezeigt, 13,2 Atm. erforderlich, folglich hier $13{,}2 . \Delta$, d. h. 364,3 bezw. 242,9 Atm. Um die Unsicherheiten, die durch den Dimorphismus des p-Azoxyanisols veranlaßt werden, zu vermeiden, ist es zweckmäßig, andere Substanzen in gleicher Weise zu studieren. *W. H.*

Rud. Schenck und Fr. Schneider. Untersuchungen über die kristallinischen Flüssigkeiten. IV[2]). — Bei physikalischer Isomerie ist zwischen enantiotropen und monotropen Modifikationen zu unterscheiden. Bei ersteren existiert ein bestimmter Umwandlungspunkt, der Prozeß ist reversibel, bei der Monotropie ist beides nicht der Fall. Welche Art Isomerie vorliegt, ist bedingt durch die Lage der Dampfdruckkurven gegen die der flüssigen Phase. Schneidet diese die beiden Kurven der kristallisierten Formen oberhalb ihres Schnittpunktes, so liegt Enantiotropie vor. Im anderen Falle haben wir Monotropie. Geht die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit durch den Schnittpunkt der Kurven beider kristallisierter Modifikationen, so liegt ein „vierfacher Punkt" vor, d. h. es besteht Gleichgewicht zwischen den beiden festen, der flüssigen Phase und dem Dampf. Diese Beziehungen lassen sich realisieren an den flüssigen Kristallen. Hier besteht Enantiotropie zwischen den festen und flüssigen Kristallen. Der Umwandlungspunkt liegt für p-Azoxyanisol bei $116{,}8^0$. Scheiden sich feste Kristalle aus der Lösung einer Substanz in dem Anisol ab, so sollte der Umwandlungspunkt derselbe bleiben. Nach Hulett (siehe nachfolgendes Referat) liegt er aber infolge der Bildung fester Lösungen etwas tiefer. Anders liegen die Verhältnisse,

[1]) JB. f. 1898, S. 66. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 546—557.

wenn wir konzentrierte Lösungen der betreffenden Substanz in den flüssigen Kristallen anwenden. Dadurch kann der Dampfdruck so stark erniedrigt werden, daß Monotropie eintritt. Es läßt sich in diesem Falle eine unterkühlte Schmelze erhalten, die beim Rühren oder Impfen unter Wärmeentwickelung in die feste Modifikation übergeht. Verfasser hat diese Überlegungen an Lösungen des Benzophenons in p-Azoxyanisol experimentell bestätigt. Der vierfache Punkt liegt bei 114,9°. Ferner lassen sich die flüssigen Kristalle zur Entscheidung der Frage heranziehen, ob isomorphe Mischungen als Lösungen aufzufassen sind (van 't Hoff) oder nicht [Bodländer][1]). Wie früher gezeigt[2]), bilden p-Azoxyanisol und -phenetol isomorphe Mischungen. Da die flüssigen Kristalle sich von den festen nur durch den Grad der Zähigkeit unterscheiden, lassen sich die Ergebnisse direkt auf letztere übertragen. Da das Anisol und Phenetol in festem Zustande nicht isomorph sind, muß sich bei der Erstarrung des isomorphen flüssigen Gemisches das reine Lösungsmittel (Anisol) abscheiden. Infolge der erforderlichen osmotischen Arbeit wird aber eine Depression d des Erstarrungspunktes eintreten, die, falls die Lösungsgesetze gelten, der Konzentration c des Gelösten (Phenetol) proportional sein muß. In der Tat erwies sich der Quotient d/c in mehreren Versuchen konstant. Die Erstarrungswärme, die sich aus diesen Versuchen zu 31,2 kal. berechnen läßt, stimmt mit der von Hulett gefundenen Zahl 29 kal. und der durch direkte Messung mit dem Eiskalorimeter beobachteten 29,84 kal. genügend überein. Die Abweichung dürfte auf die Bildung einer geringen Menge der festen Lösung des Anisols mit dem Phenetol zurückzuführen sein. Aus dem beigefügten Diagramm ergibt sich, daß das Existenzintervall der flüssigen Kristalle mit steigendem Gehalt an Phenetol wächst. Isomorphe Mischungen sind also als feste Lösungen aufzufassen, da die Lösungsgesetze auf sie anwendbar sind. Es werden noch eine große Anzahl von Versuchen mitgeteilt, die dazu dienen sollten, die Molekulargröße mit Hilfe der flüssigen Kristalle zu bestimmen. Nach den Erfahrungen von Hulett erscheint dies bedenklich, da sich leicht feste Lösungen bilden. Immerhin liegen die gefundenen Konstanten der molekularen Depression für fast alle untersuchten Körper der verschiedensten Konstitution nahe beieinander: zwischen 719 und 767. Es läßt sich daraus schließen, daß der Verteilungskoeffizient in der Tat nahezu der gleiche für die verschiedenen Substanzen

[1]) Vergl. JB. f. 1898, S. 88. — [2]) Daselbst, S. 66, 68.

ist, wie Hulett annimmt. Dann dürfte die Methode, allerdings nicht zu Präzisionsmessungen, doch verwendbar sein. Die größten Abweichungen finden sich bei hydroxylhaltigen Verbindungen, bei denen wohl auf Komplexbildung zu schließen ist. Die an Lösungen von Benzophenon gemessenen Depressionskonstanten betragen für p-Azoxyphenetol: 713 bis 714, für das Cholesterylbenzoat 1145 bis 1176. *W. H.*

George A. Hulett. Der stetige Übergang fest-flüssig[1]. — Verfasser versuchte zu entscheiden, ob bei den flüssigen Kristallen entsprechend der Ostwaldschen Hypothese durch Druckerhöhung die Eigenschaften sich dem kritischen Zustande für den Übergang fest-flüssig näherten. Die Annäherung an den kritischen Punkt ergibt sich aus einer Verringerung der Differenz der spezifischen Volumina und Entropien beider Phasen, bis im kritischen Punkte selbst Volumenänderung und Wärmetönung = 0 ist. Verfasser untersuchte zunächst, ob die Schmelzwärme mit steigendem Drucke kleiner wird. Diese Größe läßt sich durch Messung der Umwandlungstemperatur der reinen Komponente und der Gefrierpunktserniedrigung einer bekannten Lösung unter verschiedenen Drucken mit Hilfe der van't Hoffschen Formel berechnen. Es wird abgeleitet, daß diese Formel für jeden beliebigen Druck ihre Gültigkeit behält. Die Substanzen wurden in Kapillarröhrchen den hohen, mit einer Cailletetschen Pumpe erzeugten Drucken ausgesetzt. Es wurde zunächst die Erniedrigung des Umwandlungspunktes für p-Azoxyanisol und -phenetol durch den Zusatz von Thymol studiert. Die daraus nach van 't Hoff berechnete Umwandlungswärme sollte mit steigendem Drucke kleiner werden. Die Umwandlungstemperatur für den Übergang aus der anisotropen in die isotrope Modifikation steigt mit zunehmendem Drucke bei dem p-Azoxyanisol von 135,9° bei 1 Atm. auf 150,45° bei 300 Atm., für eine Lösung von 0,0138 g Thymol in 1 g des Lösungsmittels von 128,75° auf 142,95° unter den gleichen Bedingungen. Die Umwandlungswärme wächst von 4,33 kal. bei 0 Atm. auf 4,36 kal. bei 300 Atm., anstatt kleiner zu werden. Daraus folgt, daß der kritische Punkt bei großen negativen Drucken zu suchen wäre. Für das p-Azoxyphenetol ergab sich unter gleichen Umständen die Umwandlungstemperatur zu 168,1 bezw. 182,3°, für eine Lösung von 0,0137 g Thymol in 1 g p-Azoxyphenetol zu 163,1 bezw. 176,5°. Die Umwandlungswärme sinkt hier von 7,2 kal. bei 0 Atm. auf 6,6 kal. bei 300 Atm.

[1] Zeitschr. physik. Chem. 28, 629—672.

Druck. Berechnet man andererseits aus den von Schenck studierten Volumenänderungen bei der Umwandlung in den isotropen Zustand und aus dem aus den obigen Zahlen sich ergebenden Druckkoeffizienten dt/dp nach Thomsen-Clausius die Umwandlungswärme, so erhält man für p-Azoxyanisol den Wert 0,71 kal., für p-Azoxyphenetol 1,7 kal., während oben nach van't Hoff die Zahlen 4,3 bezw. 7,2 kal. resultierten. Aus dieser Differenz folgt, daß die van't Hoffsche Formel in diesem Falle nicht anwendbar ist. Dies hat seinen Grund darin, daß Thymol auch in der anisotropen Form löslich ist, was daraus folgte, daß der Schmelzpunkt der anisotropen Form durch Thymolzusatz erniedrigt wurde. Gleichgewicht kann also erst eintreten, wenn das Thymol sich zwischen der anisotropen und isotropen Flüssigkeit nach dem Nernstschen Satze verteilt hat. Der Verteilungskoeffizient ist nun nach Schenck für eine Reihe gelöster Körper der gleiche. Geht also ein Teil der anisotropen Flüssigkeit in die isotrope über, so ändert sich die absolute Konzentration des darin gelösten Thymols, damit auch die Dampfspannung und die Umwandlungstemperatur. Ebensowenig wie bei dem Übergang anisotrop-isotrop ließ sich für die Umwandlung fest-anisotrop eine Annäherung an den kritischen Zustand nachweisen. Die Schmelzwärme steigt für das Anisol von 29 kal. auf 36,5 kal. bei 300 Atm., für das Phenetol von 14,7 kal. bei 0 Atm. auf 22,3 kal. bei 300 Atm. In beiden Fällen wäre demnach der kritische Punkt erst bei ungeheuren negativen Drucken zu erwarten. Für das Cholesterylbenzoat wurde nur die Beeinflussung der Schmelztemperatur der reinen Verbindung durch den Druck beobachtet. Der Schmelzpunkt lag bei 1 Atm. Druck bei 178,5°, bei 300 Atm. bei 201°. Das Stabilitätsintervall der anisotropen Form wächst mit zunehmendem Drucke. Verfasser hat ferner die Schmelzpunktsänderungen bei zunehmendem Drucke für eine Reihe anderer Substanzen, die keine anisotropen Schmelzen geben, studiert. Aus den Messungen an den reinen Verbindungen und den Lösungen anderer Substanzen in ihnen wurden die Änderungen der Schmelzwärmen bei steigenden Drucken berechnet. Für die Lösungen werden die Bestimmungen leicht ungenau, da die Kristallisationgeschwindigkeit leicht sehr verzögert wird. Zwischen 1 und 300 Atm. wächst der Schmelzpunkt für p-Toluidin von 44,35 auf 51,85°, für Benzol von 5,25 auf 13,95°, für Campher von 177,7 auf 216,2°. Die Lösungen von Phenol und Thymol in Toluidin ergeben Werte, aus denen sich die Schmelzwärmen zu 37,1 kal. bei 300 Atm. berechnen ließen, während die Zahl bei

dem Drucke 0 nach Batelli 39 kal. beträgt. In Benzol wurde Benzophenon, Campher und Naphtalin untersucht. Die Schmelzwärme sinkt von 30,2 kal. bei 0 auf 27,7 kal. bei 300 Atm. Endlich wurde noch Naphtalin in Campher bestimmt. Die Schmelzwärme fiel von 9,4 auf 8,0 kal. In allen drei Fällen also (Toluidin, Benzol, Campher) ist eine Annäherung an den kritischen Punkt durch ungeheure positive Drucke zu erwarten. Zum Schluß werden noch die Temperaturdruckwerte einer Reihe von Substanzen mitgeteilt, deren Lösungen wegen zu geringer Kristallisationsgeschwindigkeit keine genügend genauen Werte für die Berechnung der Schmelzwärmen lieferten. Der Schmelzpunkt stieg stets linear mit dem Drucke.

Er betrug bei:	1 Atm.	300 Atm.	Er betrug bei:	1 Atm.	300 Atm.
für Phenol . . .	41,12°	45,18°	für o-Nitrophenol . .	44,95°	52,00°
„ Thymol . . .	49,70	55,20	„ Phosphor	44,10	52,80
„ Naphtalin . .	80,00	91,10	„ Menthol (α-Form, Schmelzp. 36,5°)	36,40	43,70
„ Naphtylamin .	49,00	54,82	„ Menthol (β-Form, Schmelzp. 42,5°)	42,45	49,80
„ Benzophenon .	48,80	56,75	„ Monochloressigsäure	62,45	88,10
„ Stearinsäure .	69,00	76,10			
„ Crotonsäure .	71,30	82,55			

Endlich werden die inzwischen publizierten Resultate Tammanns über das gleiche Thema, die mit den Werten des Verfassers nicht sonderlich gut übereinstimmen, diskutiert. *W. H.*

R. Abegg und W. Seitz. Das dielektrische Verhalten einer kristallinischen Flüssigkeit[1]. — Die Dielektrizitätskonstante einer Substanz ändert sich beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase rapide. Verfasser haben deshalb das dielektrische Verhalten des p-Azoxyanisols studiert, um zu entscheiden, ob für den Übergang der isotropen in die anisotrope Modifikation einer kristallinischen Flüssigkeit die Auffassung von Schenck der von Quincke vorzuziehen ist, nach welcher letzteren das Trübewerden auf der Abscheidung fester Partikelchen beruhen soll. Die Versuche wurden nach der Nernstschen Methode ausgeführt. Die Kurve zeigte für das gesamte Intervall der flüssigen Phase, d. h. der anisotropen und isotropen Form, einen ganz kontinuierlichen Verlauf. Die Dielektrizitätskonstante weist entsprechend dem negativen Temperaturkoeffizienten für alle Flüssigkeiten mit sinkender Temperatur stetig zunehmende Werte auf. Mit der Umwandlung

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 491—493.

in die feste Phase (+ 95°) wird der Verlauf der Kurve plötzlich geändert, es tritt ein rapider Abfall ein, bis die Werte, nachdem alles homogen erstarrt ist, wieder stetig sich ändern, jedoch viel kleiner als in der flüssigen Phase sind. Wäre der Übergang der isotropen in die anisotrope Modifikation bei + 134° durch Abscheidung fester Partikelchen bedingt gewesen, so hätte schon bei dieser Temperatur ein Fallen der Kurve sich zeigen müssen. Es ist nicht unmöglich, daß auch diesem Umwandlungspunkte eine gewisse Diskontinuität entspricht, jedoch müßte sie entsprechend der sehr kleinen Umwandlungswärme äußerst gering sein. Jedenfalls hat die Auffassung von Schenck am meisten Wahrscheinlichkeit für sich. *W. H.*

Karl Schaum. Über hylotrop-isomere Körperformen. Zweite Abhandlung [1]). — In Fortsetzung seiner früheren Mitteilung [2]) diskutiert Verfasser einige Fälle von hylotroper Isomerie. *Schwefel*: Von kristallisierten Modifikationen des Schwefels sind im ganzen sechs beschrieben. Alle lassen sich in den bei gewöhnlicher Temperatur stabilen rhombischen Schwefel überführen, sind also physikalisch isomer. Dagegen besitzt der in Schwefelkohlenstoff unlösliche amorphe Schwefel chemische Isomerie mit den kristallisierten Formen. Daß er nicht unterkühlter gewöhnlicher Schwefel ist, folgt daraus, daß er weder durch Unterkühlen von geschmolzenem Schwefel dargestellt, noch durch Erwärmen in diesen übergeführt werden kann. Für chemische Isomerie spricht auch der Umstand, daß die Erstarrungstemperatur von Art und Dauer des Erhitzens abhängt, in dem der dabei in der Schmelze gebildete amorphe Schwefel sich wie ein Fremdkörper verhält. Für eine Dissoziation der Moleküle S_8 in kleinere Partikeln, die die Entstehung der amorphen Form bewirken, schon in flüssigem Zustande, sprechen die Dampfdichtebestimmungen. Zur Prüfung dieser Hypothese wurde die Veränderung des Gefrierpunktes in seiner Abhängigkeit von Temperatur und Erhitzungsdauer gemessen. Mit steigender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Es handelt sich um einen endothermen Vorgang, die Dissoziation hat viel Wahrscheinlichkeit für sich. Daß einige Literaturangaben umgekehrt die Wärmetönung als positiv bezeichnen, ist darauf zurückzuführen, daß die benutzte Zahl für die Umwandlungswärme der monoklinen in die rhombische Modifikation von Favre und Silbermann zu hoch gefunden wurde. Die Umwandlungswärme des gewöhnlichen flüssigen Schwefels in die amorphe Form läßt sich vorläufig nicht berechnen. Bei der

[1]) Ann. Chem. 308, 18—40. — [2]) JB. f. 1898, S. 79.

Untersuchung von vorher stark erhitztem Schwefel zeigte sich die interessante Erscheinung, daß bei dem Zähewerden bei etwa 168° das Thermometer plötzlich sank und dann erst wieder stieg, was auf Umwandlung in eine isomere Form unter Wärmeabsorption hindeutete. Bei niedrigerer Temperatur tritt aber bald Rückbildung ein. Der Erstarrungspunkt ist annähernd derselbe geblieben. Oberhalb 250° ist der Schwefel wieder vollständig dünnflüssig. Die Zähigkeit zwischen 168 und 250° weist bei steigender Temperatur höhere Werte auf als bei sinkender. Beim vorhergehenden Erhitzen auf 350° treten verwickeltere Gleichgewichtszustände ein, die erst nach längerer Zeit nach dem Erstarren vollständig zurückgehen. Daß der amorphe Schwefel in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, hängt damit zusammen, daß es sich zwischen ihm und der kristallisierten Form um chemische Isomerie handelt. Es bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen amorphem und kristallisiertem Schwefel, der je nach der Übersättigung an einer der beiden Modifikationen diese betreffende Form abscheidet. So gibt z. B. die Lösung des gewöhnlichen Schwefels in Schwefelkohlenstoff unter dem Einflusse des Lichtes die amorphe Form. *Zinn*: Das Zinn besitzt zwei Umwandlungspunkte, ist also trimorph. Oberhalb 200° ist es sehr spröde und läßt sich leicht pulvern. Bei tiefen Temperaturen ist die stabile Form ein graues Pulver von der Dichte 5,8, es tritt also Volumenvermehrung ein. Das stengelige Zinn, das von einigen als besondere Modifikation aufgefaßt wird, ist nur eine Mischung von gewöhnlichem mit grauem Zinn, die in der Kälte leicht vollständig in die graue Form übergeht. Die Versuche zur Gewinnung letzterer Modifikation führten noch zu keinem endgültigen Ergebnisse. Die tiefen Temperaturen allein genügen nicht, andererseits geht die einmal begonnene Umwandlung auch bei gewöhnlicher Temperatur noch fort. Bei der Elektrolyse einer Zinnchlorürlösung bildete sich an der Elektrode von weißem oder grauem Zinn stets nur die gewöhnliche Modifikation. Der Umwandlungspunkt liegt zwischen 17 und 35°. Die von Rammelsberg als besondere Form aufgefaßte elektrolytisch dargestellte Modifikation des Metalles stellt nicht eine solche dar, da sie mit gewöhnlichem Zinn keine Potentialdifferenz gibt. *Organische Verbindungen*: Das Hexachlorketodihydrobenzol bildet zwei physikalisch-isomere Modifikationen. Bei der Darstellung aus der α- und β-Form des Heptachlorketotetrahydrobenzols[1]) resultiert nur ein und dieselbe Ver-

[1]) Zincke, JB. f. 1894, S. 618.

bindung. Sie ist monotrop-dimorph. Dasselbe wurde bei dem Nitrosobenzol festgestellt, von dem eine weiße und eine grüne Modifikation erhalten wurde, welche letztere in Lösung und Schmelze die Färbung bedingt. Beide sind miteinander physikalisch-isomer. Das Menthol ist monotrop-trimorph. Die drei Formen werden beschrieben. Alle drei sind aus dem Schmelzfluß direkt zu erhalten. *W. H.*

William Jackson Pope. Eine Untersuchungsmethode für Polymorphismus und über Polymorphismus als Ursache gewisser thermischer Eigentümlichkeiten des Chloralhydrates[1]. — Berthelot hat gefunden, daß die latente Schmelzwärme des Chloralhydrates direkt nach dem Erstarren nur etwa die Hälfte von dem nach mehrtägigem Liegen erreichten Werte beträgt. Er führt dies darauf zurück, daß das Präparat noch nicht vollständig fest ist, sondern zur vollkommenen Erstarrung mehrerer Tage bedürfe. Nach Ansicht des Verfassers ist aber nicht die Plastizität der Substanz die Ursache der merkwürdigen Erscheinung, sondern Polymorphismus. In der Tat ließ sich mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes nachweisen, daß das Chloralhydrat beim Erstarren zunächst eine labile β-Form bildet, die in einachsigen Nadeln kristallisiert und die Ebene des polarisierten Lichtes nicht dreht. Nach einiger Zeit geht diese Form langsam in die bei gewöhnlicher Temperatur stabile α-Modifikation über, die in monosymmetrischen Tafeln kristallisiert. Die β-Form als die bei höherer Temperatur stabile Verbindung muß die kleinere Schmelzwärme besitzen. Andererseits war zu erwarten, daß bei niedrigerer Temperatur der Übergang in die α-Modifikation schneller eintreten würde. In der Tat war nach zwei Stunden bei — 18° bereits der größte Teil umgewandelt. Um den Verlauf der Umwandlung festzustellen, wurden die zwischen gekreuzten Nikols erhaltenen Bilder nach bestimmten Zeitintervallen photographisch aufgenommen. Die Kristallform der α-Modifikation wurde genau bestimmt. Als Achsenwerte ergaben sich $a:b:c = 1{,}6188:1:1{,}7701$; $\beta = 68^{0}52'$, Zahlen, die gut mit den von Dufet gefundenen übereinstimmten. Es ließ sich nachweisen, daß die Kristalle in bestimmten Richtungen nur sich hygroskopisch zeigten. Beim Bromalhydrat, das nach Bruner[2] auch gewisse thermische Eigenheiten aufweist, konnte kein Dimorphismus beobachtet werden. Vielleicht sind die Unregelmäßigkeiten darauf zurückzuführen, daß seine Substanz nicht rein war, sondern außer dem Monohydrat noch das gleich-

[1] Chem. Soc. J. 75, 455—465. — [2] JB. f. 1895, S. 166.

falls bekannte Dihydrat $CBr_3CH(OH)_2 + H_2O$ enthielt. Die Kristalle des Bromalhydrates wurden gleichfalls gemessen. Bei dem Menthol, bei dem Bruner keine thermische Unregelmäßigkeit fand, zeigte sich Dimorphismus. Da aber die Umwandlung der β- in die α-Form hier bei gewöhnlicher Temperatur schon sehr leicht vor sich geht, hat Bruner wohl stets nur die der stabilen Modifikation entsprechenden Zahlen erhalten. Das ebenfalls nach Bruner sich normal verhaltende Thymol ist nicht dimorph. Es kristallisiert in schönen Nadeln, die gemessen wurden. *W. H.*

H. R. Carveth. Über die p-Anisaldoxime[1]). — Vom Anisaldehyd sind zwei Modifikationen des Oximes beschrieben: die α-Form (Schmelzp. 63°, direkt aus dem Aldehyd gewonnen) und die β-Form (Schmelzp. 132°, durch Zersetzung des α-Oximchlorhydrates in der Kälte erhalten). Auf den Schmelzpunkt war die Erhitzungsdauer von beträchtlichem Einfluß, indem bei genügend langem Erwärmen das Schmelzen schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur eintrat. α- und β-Modifikation schmolzen nach genügend langem Erhitzen, so daß Gleichgewicht eintreten konnte, bei 54,20°. Die Temperatur, auf welche die Substanzen vorher erwärmt waren, war für diesen Punkt nicht von Einfluß. Den Tripelpunkt zu realisieren, wie es Cameron[2]) bei den Benzaldoximen gelungen war, erwies sich als unmöglich, da die Umwandlung in diesem Falle bereits unterhalb des Schmelzpunktes, wie oben gezeigt, vor sich ging. Von dem eutektischen Punkte läßt sich nur aussagen, daß er etwa 0,2° tiefer als der Tripelpunkt liegt. Durch Hinzufügen von β zu dem eutektischen Gemisch ließ sich der Schmelzpunkt nur um 1,5° erhöhen. Dabei mußte die Temperatur zur Auflösung von β in dem Gemisch unter 60° gehalten werden und die Ablesung möglichst schnell erfolgen. Zur Untersuchung eines ternären Systemes wurde Salzsäure hinzugegeben. Das β-Oximchlorhydrat schmilzt bei 129,5°. Auch hier tritt das Schmelzen bei längerer Erhitzungsdauer schon bei niedrigerer Temperatur ein. Es gelang nicht, ein anderes Chlorhydrat zu gewinnen, trotzdem dies nach Hantzsch[3]) zu erwarten gewesen wäre. Eine Umwandlung der Anti- in die Syn-Form tritt nicht ein, wenn bei der Abspaltung der Salzsäure Wasser vollständig ausgeschlossen wird. Jedoch ist das salzsaure Salz beträchtlich unbeständiger als das Oxim selbst. Zerlegte man das Chlorhydrat mit weniger Ammoniak, als zur vollständigen Spaltung

[1]) J. physic. Chem. 3, 437—451. — [2]) JB. f. 1898, S. 81. — [3]) JB. f. 1893, S. 607.

erforderlich war, so entstand das Syn-, mit einem Überschuß von Ammoniak dagegen das Anti-Oxim. Es wurden ferner noch Versuche an ternären Systemen angestellt, bei denen die dritte Komponente nicht mit den beiden Modifikationen reagierte, d. h. es wurde der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Umwandlungsvorgänge untersucht. Die β-Form ist in den angewandten Lösungsmitteln (Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, Petroläther) schwerer löslich als die α-Modifikation. Erwärmte man die β-Form in Lösung längere Zeit, so trat stets Bildung der α-Form ein, so daß der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Kristalle nach jedesmaligem Erhitzen stetig sank. In Benzol und Toluol geht die Umwandlung am langsamsten vor sich, so daß diese Lösungsmittel sich am besten zum Umkristallisieren der β-Form eignen. Schließlich stellt Verfasser die Anzeichen zusammen, die auf die Existenz von Isomeren, wie die hier behandelten, hindeuten. *W. H.*

Paul Rabe. Über die Fälle von Desmotropie[1]). — Schiff hat auf Grund der Knorrschen Annahme, daß in flüssigen tautomeren Verbindungen Gemische der desmotrop-isomeren Substanzen vorliegen, die Keto- und Enolform des Acetessigesters durch Einwirkung von Benzalanilin zu trennen versucht. Nach Ansicht des Verfassers sind solche Versuche, zwei flüssige Isomere durch chemische Eingriffe zu isolieren, verfehlt, da einmal das Gleichgewicht, selbst wenn sie getrennt sind, sich in der flüssigen Phase sehr schnell wieder einstellen wird, andererseits nicht von der Konstitution eines Umwandlungsproduktes auf die der Stammsubstanz geschlossen werden darf. Daher erscheint es zweckmäßiger, von höher molekularen, festen Derivaten der Isomeren auszugehen, da deren Trennung sich leichter ermöglichen läßt. Verfasser untersuchte die Alkylidendiacetessigester in diesem Sinne. Die Enolformen lassen sich fassen, wenn man das Natriumsalz des betreffenden Esters in überschüssige Säure einträgt, da sonst in Berührung mit dem Salze die Enolform spontan wieder ketisiert wird. Es werden die Keto- und Enolformen des Äthyliden- und Benzylidendiacetessigesters beschrieben. Die niedriger schmelzenden Enolderivate geben mit alkoholischem Eisenchlorid charakteristische Färbungen. Das von Goldschmidt und Kisser beschriebene Anlagerungsprodukt von Salzsäure und Acetessigester an Carvon gehört der Ketoreihe an. Es läßt sich in eine ölige Substanz von gleicher Molekulargröße auf demselben Wege wie die vorgenannten Körper überführen; jedoch ist die Rückverwand-

---

[1]) Ber. 32, 84—90.

lung dieser mutmaßlichen Enolform in das Ausgangsmaterial noch nicht gelungen. *W. H.*

G. Linck. Über die heteromorphen (allotropen) Modifikationen des Phosphors und des Arsens, sowie des Einfach-Schwefeleisens[1]). — Auch die kristallographischen Eigenschaften einer Substanz hängen von der Stellung des Elementes im periodischen Systeme, d. h. von der Molekulargröße der Verbindung, ab. Verfasser bezeichnet Verbindungen des gleichen Restes mit verschiedenen Elementen einer Vertikalreihe des periodischen Systemes als „eutropisch", wenn die Kristallform ähnlich ist und die geometrischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften sich proportional der Molekulargröße ändern. Für solche eutropische Reihen werden eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten, vornehmlich in bezug auf Volumen- und Gewichtsverhältnisse der einzelnen Glieder abgeleitet, die sich in mehrfacher Hinsicht für das nähere Studium heteromorpher Modifikationen anwenden lassen. Hierbei ergaben sich in den im Titel genannten speziellen Fällen folgende Resultate: Beim *Phosphor* berechnet sich das Achsenverhältnis für die hexagonal-rhomboedrische rote Modifikation $a : c = 1 : 1{,}1308$. Eine Vergleichung des roten Phosphors mit den rhomboedrischen Formen des Arsens, Antimons und Wismuts ergibt, daß entgegen der Annahme Hittorfs keine Entropie, also auch kein Isomorphismus vorhanden ist. Dagegen ist der rote Phosphor entropisch mit der im *Arsen*spiegel enthaltenen Modifikation dieses Elementes. Dem regulären weißen Phosphor entspricht eine gelbe Form des Arsens, die aber unter dem Einflusse des Lichtes leicht in die Arsenspiegel-Modifikation und weiterhin in metallisches Arsen übergeht. Das gelbe Arsen ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff wie weißer Phosphor. Die Umwandlung in schwarzes Arsen erfolgt besonders leicht im violetten und ultravioletten Teile des Spektrums, sowie in der Wärme. Das spezifische Gewicht beträgt 3,882. Das gelbe Arsen besitzt einen knoblauchartigen Geruch. Die nähere Untersuchung der als verschieden beschriebenen Modifikationen des *Schwefeleisens* ergab, daß sowohl die künstlich dargestellte Substanz FeS wie Troilit und Magnetkies kristallographisch identisch sind. *W. H.*

W. Meyerhoffer. Über die die Umwandlung des Boracits begleitende Volumenänderung[2]). — Mallard beobachtete mittels des Polarisationsmikroskopes eine bei 261° vor sich gehende, von Wärmeabsorption begleitete Umwandlung des rhombischen

---

[1]) Ber. **32**, 881—897. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **29**, 661—664.

Boracits in regulären. Verfasser hat diesen Übergang dilatometrisch verfolgt. Da nur geringe Mengen des Materials zur Verfügung standen, wurde ein Mikrodilatometer mit Quecksilber verwandt. 1 ccm der Kapillare entsprach 0,003242 g Hg, ein Teilstrich 0,0002283 g. Die Erwärmung um 1° bewirkte eine Ausdehnung um etwa vier Teilstriche. Die bei der Umwandlung beobachtete Änderung erstreckte sich über 15 Teilstriche. Die Reaktion ist mit beträchtlicher Kontraktion verbunden, bei der Abkühlung zeigt sich merkliche Dilatation. Der Umwandlungspunkt liegt bei 266°. *W. H.*

F. L. Kortright. Über die Zerfließlichkeit der Nitrate von Kalium, Natrium und Ammonium [1]. — Ein Salz zerfließt, wenn die Tension des Dampfes seiner gesättigten Lösung kleiner ist als die des in der umgebenden Atmosphäre enthaltenen Wassers. Verfasser hat die Konzentrationen der Schwefelsäure ermittelt, die eben ein Zerfließen der oben genannten Salze bewirkten. Mit Hilfe einer Interpolationsformel wurden die erforderlichen Partialdrucke des Wassers bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Bei 20° zerfließt Ammoniumnitrat bei einer Spannkraft des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes zwischen 8,5 und 10,8 mm Quecksilber. Für Natriumnitrat sind die Grenzen 12,3 und 13,5 mm, für Kaliumnitrat 15,5 und 16,5 mm Quecksilber. Die berechneten und beobachteten Werte stimmten gut miteinander überein. *W. H.*

Th. Salzer. Eine Kristallwassertheorie. VIII [2]. — a) Calciummalonate: Das malonsaure Calcium soll nach der Theorie des Verfassers 2 Mol. Wasser enthalten, in neuerer Zeit ist jedoch nachgewiesen worden, daß das Dihydrat oberhalb 35° stabil ist, während bei gewöhnlicher Temperatur ein Tetrahydrat als beständigere Verbindung beschrieben ist. Dieses Salz gibt zunächst 22,4 Proz. H_2O = $^2/_3$ des Gesamtwassers im Exsikkator ab, bei 100° weitere 2,8 Proz. = $^1/_{12}$ des Gesamtgehaltes, den Rest endlich erst bei 180 bis 200°. Verfasser glaubt daraus schließen zu dürfen, daß die Formel des Salzes verdreifacht werden muß: $Ca_3(C_3H_2O_4)_3 + 12H_2O$, wodurch die Annahme von Bruchteilen der Kristallwassermoleküle vermieden wird. Das bei 100° gewonnene $Ca_3(C_3H_2O_4)_3 + 3H_2O$ ist isomer mit dem von dem Dihydrat durch Entwässerung sich ableitenden $Ca(C_3H_2O_4).H_2O$, unterscheidet sich aber von diesem durch seine stark hygroskopischen Eigenschaften. Die H_2O-freien Salze sind sehr leicht in

---

[1] J. physic. Chem. 3, 328—333. — [2] Pharm. Zeitg. 43, 897—898; vergl. JB. f. 1898, S. 85.

Wasser löslich, bilden aber leicht das schwer lösliche Hydrat zurück. b) Molekulargröße von Salzen und weitere Regeln über den Kristallwassergehalt. Es wird neu aufgestellt: Regel VIII. Die neutralen Calciumsalze aller in m- oder p-Stellung substituierten Benzoësäurederivate binden mindestens 3 Mol. Kristallwasser, während jene der in o-Stellung substituierten Säuren nur 2 Mol. Wasser binden. Die Calciumsalze der p-Homologen der Benzoësäure verhalten sich bezüglich ihrer wasserbindenden Kraft ähnlich wie die Calciumsalze der Fettsäuren zu dem essigsauren Calcium. Regel IX. Die Calciumsalze der einbasischen normalen Fettsäuren binden 1 Mol. Kristallwasser; der Wassergehalt wächst mit dem Eintritt von Seitenketten in das Säureradikal, und zwar in besonders hohem Grade, wenn dieser Eintritt in der Nähe des Carboxyls erfolgt. c) Zur Kenntnis der Methylmalonsäure (Isobernsteinsäure) und ihrer Calciumsalze. Dem Calciumsalze kommt die Formel $Ca_3(C_4H_4O_4)_3 + 4H_2O$ zu. Das bei 180° vollkommen entwässerte Salz ist im Gegensatz zu dem bernsteinsauren Calcium leichter löslich, scheidet aber in Lösung wieder das Hydrat ab. Der Schmelzpunkt der freien Methylmalonsäure liegt bei 121°. *W. H.*

Th. Salzer. Über eine vermutete Regelmäßigkeit bei den Schmelzpunkten der Säuren $C_nH_{2n}(COOH)_2$ und anderen Körpern [1]). — Der Schmelzpunkt der normalen Säuren obiger Formel steigt und sinkt regelmäßig, bei Bildung von Seitenketten im Säureradikal tritt meistens ein Sinken des Schmelzpunktes ein. So schmilzt:

Methylbernsteinsäure	bei 112°
Äthylbernsteinsäure	„ 98
n-Propylbernsteinsäure	„ 91
n-Butylbernsteinsäure	„ 81

Die Regelmäßigkeit wäre größer, wenn der Schmelzpunkt der Äthylverbindung bei etwa 101° läge. In der Malonsäurereihe haben wir:

Malonsäure	131°
Methylmalonsäure	121
Äthylmalonsäure	111
n-Propylmalonsäure	96 (statt 101°)
n-Butylmalonsäure	101 (statt 91°)
n-Pentylmalonsäure	82 (statt 81°)

Danach wäre für die isomeren Malon- und Bernsteinsäurederivate der gleiche Schmelzpunkt zu erwarten. *W. H.*

[1]) Pharm. Zeitg. 43, 898.

Feste Lösungen[1]). Legierungen. Colloide.

G. Bruni und F. Gorni. Über Erscheinungen des physikalischen Gleichgewichtes in isomorphen Mischungen[2]). — Nach Küster wird die Schmelzpunktskurve der Gemische zweier vollkommen isomorpher Substanzen durch die Gerade dargestellt, welche die Schmelzpunkte der beiden reinen Komponenten verbindet. Danach muß der Zusatz einer höher schmelzenden isomorphen Verbindung den Schmelzpunkt eines Körpers stets erhöhen. Verfasser haben zur Prüfung dieser Frage das Verhalten von p-Dichlor-, p-Dibrom- und p-Chlorbrombenzol geprüft. Von diesen Verbindungen ist durch Messungen von Des Cloizeaux und Boeris vollständiger Isomorphismus festgestellt. p-Dichlorbenzol bewirkt in p-Chlorbrombenzol eine Gefrierpunktsdepression, die Molekulargewichten 496 bis 535 statt 147 entsprechen würde. Der Zusatz des höher schmelzenden p-Chlorbrombenzols (Schmelzp. 67°) zu p-Dichlorbenzol (Schmelzp. 52,7°) bewirkt eine sehr geringe Erniedrigung des Schmelzpunktes, die etwa das 20fache Molekulargewicht ergeben würde. Ähnlich liegen die Verhältnisse für das System Dibrombenzol-Dichlorbenzol. Dagegen bewirkt der Zusatz von Dibrombenzol (Schmelzp. 85,8°) zu p-Chlorbrombenzol (Schmelzp. 67°) eine Schmelzpunktserhöhung. Auch bei den Verbindungen Azobenzol, Stilben und Dibenzil bewirkt der Zusatz der höher schmelzenden Substanz eine Herabsetzung des Gefrierpunktes. Sehr bemerkenswert ist ferner, daß die für isomorphe Substanzen zu erwartende Gestalt der Schmelzpunktskurve auftreten kann, wenn die beiden Komponenten gar nicht isomorph sind. Ein solcher Fall zeigte sich bei dem System Zimmtsäure-Phenylpropionsäure. Der Unterschied in der Gestalt der Schmelzpunktskurven bei isomorphen Mischungen und festen Lösungen nicht isomorpher Körper ist also nicht prinzipiell, sondern nur graduell. *W. H.*

Giuseppe Bruni. Feste Lösungen und isomorphe Mischungen[3]). — Die Untersuchungen des Verfassers und Gornis haben ergeben, daß die Küstersche Regel nicht aufrecht zu erhalten ist. Bodländer hat betont, daß in den Fällen der symmetrischen Äthylendihalogenide sowie des Chloroforms, Bromoforms und Jodoforms kein wahrer Isomorphismus vorliege. Gegen diese Auffassung spricht der Parallelismus der Eigenschaften mit den ent-

[1]) Racemische und pseudoracemische Gemische siehe unter Drehung. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [2] 8, 181—190. — [3]) Daselbst, S. 212—219.

sprechenden Benzoldihalogenderivaten, die unzweifelhaft isomorph sind. Ein prinzipieller Unterschied zwischen fester Lösung und isomorpher Mischung läßt sich demnach nicht feststellen. Für die Mischbarkeit in festem Zustande gilt die Regel, daß diese Eigenschaft der Ähnlichkeit in Konfiguration und Kristallform zweier Substanzen proportional ist. Je größer die Ähnlichkeit, um so größer ist auch die Mischbarkeit. Ist gar keine Mischbarkeit vorhanden, so besteht die Schmelzpunktskurve aus zwei Zweigen. Die Gefrierpunktserniedrigungen stimmen mit den nach Raoult und van 't Hoff berechneten überein. Bei beschränkter Mischbarkeit besteht die Kurve noch aus zwei Ästen, die Depressionen sind aber kleiner als die theoretischen. Bei vollkommener Mischbarkeit verläuft die Kurve stetig. Die Depressionen sind immer kleiner als die normalen. Der Einfluß der Konstitution ist noch nicht genügend aufgeklärt. Es gibt Substanzen, die vollkommen mischbar sind, ohne isomorph zu sein (Zimmtsäure und Phenylpropionsäure). Umgekehrt sind Substanzen bekannt, die nach krystallographischen Messungen vollkommen isomorph sind und doch nur beschränkt sich mischen. Die Komplikationen sind hierbei zum großen Teil auf Polymorphismus zurückzuführen. Auch die übrigen Eigenschaften, auf die man eine strenge Unterscheidung zwischen fester Lösung und isomorpher Mischung fundieren wollte, sind nicht stichhaltig, wie in einer längeren Polemik gegen die Auffassungen Bodländers dargelegt wird. Die isomorphen Mischungen sind also nur als spezieller Fall der festen Lösungen zu betrachten. *W. H.*

G. Bruni und F. Gorni. Feste Lösungen und isomorphe Mischungen von gesättigten und ungesättigten Verbindungen mit offener Kette [1]. — In Fortsetzung der früheren Untersuchungen von Bruni an aliphatischen Verbindungen haben Verfasser zunächst gefunden, daß nicht nur die verschiedenen Halogenverbindungen untereinander, sondern auch die Cyanide mit ihnen isomorphe Mischungen liefern können. So zeigt das symmetrische Chlorbromäthylen in dem entsprechenden Dibromid Molekulargrößen von 343 bis 359 anstatt der normalen 143,5, während das Dicyanid (Bernsteinsäurenitril) zwischen 98 und 135 liegende Werte ergab anstatt 80. Ferner wurde die Untersuchung von aliphatischen Substanzen, die sich nur durch eine doppelte Bindung unterscheiden, fortgeführt. Hier hatte sich früher ergeben, daß nicht immer feste Lösungen auftraten. Es lag nahe, anzunehmen,

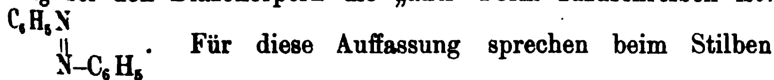
[1]) Accad. dei Lincei Rend. [1] 8, 454—463.

daß dies nur der Fall ist, wenn auch die Raumkonfiguration die gleiche wäre. Die Existenz von isomorphen Mischungen würde dann einen Rückschluß auf die Konfiguration der gesättigten Verbindungen gestatten. In diesem Sinne wurde zunächst das Verhalten des Bernsteinsäuredimethylesters vom Schmelzp. 19° gegen den Dimethylester der Fumar- und Maleïnsäure studiert. Hierbei ergab die letztere annähernd normale Molekulargröße, nämlich 149,5 bis 164 anstatt 144, während die Fumarsäure etwa sechsmal zu großes Molekulargewicht (797 bis 914) aufwies. Die Bernsteinsäure besitzt demnach bedeutend größere Ähnlichkeit mit der Fumar- als mit der Maleïnsäure. Ähnlich steht es in dem System: Croton- bezw. Isocrotonsäure und Buttersäure. Hier herrscht zwischen den beiden letzteren die geringere Ähnlichkeit, indem die molekulare Gefrierpunktserniedrigung dem theoretischen Werte 4° sehr nahe kommt. Man muß demnach der Crotonsäure die fumaroide Konstitution $\begin{matrix} CH_3-CH \\ \parallel \\ HC-COOH \end{matrix}$ zuschreiben, während eigentlich infolge ihrer Bildung aus Tetrolsäure, $CH_3C\equiv C-COOH$, das Gegenteil zu erwarten wäre. Der Isocrotonsäure kommt die maleïnoide Form zu. Endlich wurde noch das Verhalten der Phenylpropionsäure gegen die Zimmtsäure untersucht. Hierbei lieferte die Allozimmtsäure normale Werte, während die gewöhnliche Zimmtsäure feste Lösungen mit der gesättigten Säure ergab. Es kommt ihr also die fumaroide Konstitution zu. *W. H.*

G. Bruni und F. Gorni. Feste Lösungen und isomorphe Mischungen von gesättigten und ungesättigten Verbindungen mit offener Kette. II. Mitteilung [1]). — Verfasser setzen ihre Untersuchungen (vergl. vorstehendes Referat) fort. I. Stearinsäure und Elaidinsäure. Während nach Garelli und Montanari [2]) Ölsäure in Stearinsäure normales Verhalten zeigt, ergibt Elaidinsäure ein zu hohes Molekulargewicht. Daß die Abweichungen in diesem Falle nicht sehr beträchtlich sind — 301 bis 315 anstatt 282 —, läßt sich darauf zurückführen, daß sie niedriger schmilzt als die Stearinsäure. In der Tat sind die Differenzen viel größer (348 bis 370), wenn man umgekehrt Elaidinsäure als Lösungsmittel verwendet und Stearinsäure hinzusetzt. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung der Elaidinsäure wurde mittels Dibenzyl und Salicylsäure zu 39 neu bestimmt. Der Elaidinsäure kommt also die fumaroide, der Ölsäure die maleïnoide Form zu. Jedoch ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, ob beide Säuren überhaupt

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [1] 8, 570—579. — [2]) JB. f. 1894, S. 114.

stereo- und nicht etwa strukturisomer sind. Es wäre wünschenswert, noch andere Säuren, wie z. B. die Valeriansäure, im gleichen Sinne zu untersuchen. Es wurden ferner die Beziehungen der Radikale $-CH_2-$, $-CH=$, $-NH-$ und $-N=$ zueinander auf ihre Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, geprüft. Von aliphatischen derartigen Verbindungen sind bisher nur zwei Fälle bekannt, das von Bruni studierte Verhalten von Diphenylmethan und Diphenylamin, die keine festen Lösungen bilden, sowie die von Muthmann untersuchten Substanzen, $CH_2(SO_3X)_2$ und $NH(SO_3X)_2$ ($X = K$ oder NH_4), welche nach kristallographischen Messungen vollkommen isomorph sind. Dieser Unterschied ist noch vollkommen unaufgeklärt. Daß die normalen Werte bei den von Bruni untersuchten Körpern nichts mit der relativen Lage der Schmelzpunkte zu tun hat, ergab sich daraus, daß sowohl Lösungen von Diphenylamin in Diphenylmethan, als auch die umgekehrte Lösung normale Werte lieferten. Es wurden daher zunächst in ihren Beziehungen zueinander studiert: Azobenzol und Hydrazobenzol, Benzylidenanilin und Benzylanilin, Stilben und Dibenzyl. Als Lösungsmittel diente das Azobenzol, dessen molekulare Depression mittels Naphtalin, Diphenyl, p-Dibrombenzol, Hydrochinondimethyläther zu 82,5 gefunden wurde. Benzylidenanilin und Stilben bilden feste Lösungen mit Azobenzol. Wie Boeris fand, sind auch nach kristallographischen Messungen Azobenzol und Stilben vollständig isomorph, während sich von Benzylidenanilin nicht genügend ausgebildete Kristalle erhalten ließen. Der Isomorphismus läßt sich schon aus der großen Ähnlichkeit des äußeren Habitus schließen und folgt unzweifelhaft aus den kristallographischen Bestimmungen, die im einzelnen mitgeteilt werden. Das Kristallsystem ist das monokline. Ebenso sind die drei gesättigten Verbindungen Hydrazobenzol, Benzylanilin, Dibenzyl miteinander isomorph, während wieder aus kristallographischen Messungen folgt, daß das Dibenzyl mit dem Azobenzol und Stilben isomorph ist. Daraus folgt, daß dem Stilben und dem Azobenzol die fumaroide oder entsprechend der Bezeichnung bei den Diazokörpern die „anti“-Form zuzuschreiben ist:



$$\begin{array}{l} C_6H_5N \\ \quad\| \\ \quad N-C_6H_5 \end{array}$$

. Für diese Auffassung sprechen beim Stilben auch die physikalischen Eigenschaften und die Synthesen [vergl. Anschütz][1]). Die Konstitution des Hydrazobenzols und des Benzylanilins läßt sich noch nicht mit Sicherheit feststellen,

[1]) Ber. 18, 1948; JB. f. 1885, S. 669.

da in beiden die Imidogruppe vorhanden ist, die nach Auwers sehr zur Komplexbildung neigt. Bisher läßt sich nur folgendes zusammenfassend aussagen. 1. Die Gruppe $\begin{array}{l}-CH\\ \;\|\\ \;CH-\end{array}$ in der fumaroiden Form und $\begin{array}{l}CH_2-\\ \;|\\ CH_2-\end{array}$ sind nach Groth isomorphotrop mit $\begin{array}{l}-N\\ \;\|\\ \;N-\end{array}$. Sie können sich gegenseitig ersetzen, ohne die molekulare Konfiguration und die Kristallform der Substanz zu verändern. 2. Auch der Ersatz einer dieser Gruppen durch $\begin{array}{l}-N\\ \;\|\\ \;CH-\end{array}$ führt zu Körpern, die mit ihnen feste Lösungen zu bilden vermögen. 3. Die Substitution durch –NH–NH– hebt dagegen die Ähnlichkeiten in der Konstitution und damit die Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, auf. 4. Über den Einfluß der Substitution durch die Gruppe $-CH_2-NH-$ lassen sich zur Zeit noch keine sicheren Schlüsse ziehen. *W. H.*

F. Garelli und F. Calzolari. Über das kryoskopische Verhalten von Substanzen mit ähnlicher Konstitution, wie sie das Lösungsmittel besitzt[1]). — I. Menthol gibt in Thymol die Molekulargröße 168 bis 176 anstatt 156, bildet also feste Lösungen. II. Die Schmelzpunkte von Mischungen des Dibenzyls und Stilbens differieren bis zu über 17° von den nach der Küsterschen Regel zu erwartenden Werten. Die molekulare Depression für Dibenzyl ergab sich zu 72. In diesem Lösungsmittel ergaben Azobenzol, Benzyliden- und Benzylanilin anormale Werte, während Hydrazobenzol keine festen Lösungen bildete. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der kristallographischen Messungen von Boeris, der Isomorphismus zwischen Stilben, Azobenzol und Dibenzyl feststellte, verhält sich ein Gemisch von Azobenzol und Dibenzyl beim Erstarren nicht wie eine isomorphe Mischung, während Dibenzyl und Stilben sich normal verhält. Beim Isomorphismus ist daher auch die kryoskopische Beobachtung notwendig, da die kristallographische Messung nur eine Eigenschaft, die geometrische Form, in Betracht zieht, während auch noch andere Einflüsse sich bemerkbar machen können. Von den beiden möglichen Stilbenen ist nur das vom Schmelzp. 124° mit Sicherheit bekannt. Ihm kommt nach dem Vorstehenden die fumaroide Form zu. III. Di-

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [1] 8, 579—590; Gazz. chim. ital. [2] 29, 258—284.

benzyl, Stilben, Azobenzol und Benzylidenanilin verhalten sich in Benzylanilin merkwürdigerweise normal, bilden also keine isomorphe Mischungen. IV. Triphenylamin gibt in Triphenylmethan (molekulare Depression 124,5) anormale Werte. In bezug auf die Bildung fester Lösungen verhalten sich aliphatische Körper wie zyklische Verbindungen, sie gehorchen denselben Gesetzmäßigkeiten. Komplikationen treten durch die Existenz stereoisomerer Substanzen ein. *W. H.*

F. Garelli und F. Calzolari. Über das kryoskopische Verhalten von Substanzen, die eine ähnliche Konstitution wie das Lösungsmittel besitzen [1]). — Verfasser haben in Fortsetzung ihrer früheren Untersuchungen an einer Reihe aromatischer Verbindungen den Einfluß der Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Hydroxyl-, Amido- oder Methylgruppe sowie durch ein Halogenatom studiert. Es wurden untersucht: 1. p-Oxy- und p-Amidoazobenzol in Azobenzol; 2. die drei Nitrophenole und Nitroaniline in Nitrobenzol; 3. Dinitrophenol (2,4) und Dinitroanilin (2,4) in m-Dinitrobenzol; 4. p-Oxy- und p-Amidoacetophenon in Acetophenon; 5. p-Oxybenzophenon in Benzophenon; 6. p-Xylidin in p-Xylol; 7. Triphenylcarbinol in Triphenylmethan; 8. Glycolsäure in Essigsäure. Entsprechend der früher aufgestellten Regel, daß der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Hydroxyl oder Amid Substanzen liefert, die mit den ursprünglichen feste Lösungen zu bilden vermögen, erweisen sich fast alle untersuchten Verbindungen in ihrem kryoskopischen Verhalten anormal. Im Benzophenon ließen sich wegen der überaus großen Unterkühlungserscheinungen keine Messungen ausführen. Ausnahmen bilden nur das o-Nitrophenol in Nitrobenzol, das 2,4-Dinitrophenol in Dinitrobenzol und p-Amidoacetophenon in Acetophenon, welche normale Werte liefern. Von Interesse ist die Beobachtung, daß auch das Triphenylcarbinol in Triphenylmethan Anomalien zeigt, da hier ein an einem aliphatischen Kohlenstoffatom haftendes Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist. Dasselbe gilt für die Glycolsäure. *W. H.*

Hamilton P. Cady. Feste Lösungen [2]). — Vollständige Schmelzkurven für Systeme, welche zwei feste Lösungen bilden können, sind bisher nicht studiert worden. Verfasser untersucht das System Naphtalin-Monochloressigsäure. Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden in einem besonderen Apparate ausgeführt.

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [2] 8, 58—65; Gazz. chim. ital. [2] 29, 357—375. — [2]) J. physic. Chem. 3, 127—136.

Die Analyse wurde durch Auslaugen des Gemisches mit heißem Wasser und Titration der Säure bewerkstelligt. Die Resultate werden graphisch wiedergegeben. Glycolsäure gibt ebenfalls feste Lösungen mit Naphtalin, nicht aber Essigsäure, wahrscheinlich auch nicht Malon- und Bernsteinsäure. Bemerkenswert ist, daß die van 't Hoff-Raoultsche Regel über die Änderung des Partialdruckes des Lösungsmittels mit der Konzentration der gelösten Substanz nicht gilt. Sobald merkliche Unterschiede zwischen gefundener und berechneter Gefrierpunktserniedrigung auftreten, kann man auf die Bildung fester Lösungen schließen. Die Anwendung der Formel auf das vorliegende System ergibt, daß die beobachtete Erniedrigung größer als die theoretisch zu erwartende Depression ist. Gründe für die Abweichung könnten vor allem in den thermischen Beziehungen zu suchen sein. Die Verdünnungswärme für feste Lösungen ist unbekannt, und die Schmelzwärme zeigt nicht den gleichen Wert, wie die reinen Komponenten. *W. H.*

A. Fock. Über feste Lösungen [1]). — Entgegen der Kritik Bodländers [2]) über die Anwendung der Lösungsgesetze auf isomorphe Mischungen hält Verfasser seine früheren darauf basierenden Schlüsse auf die Molekulargröße fester Körper aufrecht. Es läßt sich theoretisch ableiten, daß die Moleküle in fester Phase größer sind als in der flüssigen, aber kleiner als doppelt so groß. Da nach den Prinzipien der Kristallographie ein Kristall nur aus einheitlichen kleinsten Teilen bestehen kann, ist die Annahme von Doppelmolekülen in der festen Phase ausgeschlossen. Die einfachste Hypothese ist: einfache Molekulargröße in den Kristallen, Dissoziation in der flüssigen Phase. *W. H.*

H. W. Bakhuis Roozeboom. Erstarrungspunkte der Mischkristalle zweier Stoffe [3]). — Verfasser leitet thermodynamisch mittels des Gibbsschen Gleichgewichtsprinzipes, daß die ζ-Funktion ein Minimum ist, die Theorie für die Erstarrung flüssiger Mischungen ab für den Fall, daß als feste Phase Mischkristalle auftreten. Man hat folgende Möglichkeiten zu unterscheiden: I. Die Schmelzen erstarren zu einer kontinuierlichen Reihe Mischkristalle derselben Art. Typus 1: Die Erstarrungspunkte aller Mischungen liegen zwischen den Erstarrungspunkten der beiden Komponenten. Dann gilt für den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der koëxistierenden Schmelze und der Misch-

---

[1]) N. Jahrb. f. Mineral. 1899, 1, 71—75. — [2]) JB. f. 1898, S. 88. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 385—412.

kristalle die Regel: Die Schmelze hat im Vergleich zu den Mischkristallen einen größeren Gehalt an demjenigen Bestandteil, durch dessen Zusatz die Erstarrungstemperatur erniedrigt wird. Oder in anderer Form: Die Mischkristalle sind stets reicher am Bestandteil mit der höchsten Schmelztemperatur als die Schmelze, mit welcher sie im Gleichgewicht stehen können. Gleichheit der Zusammensetzung von Schmelze und Mischkristallen ist bei größtmöglicher physikalischer Ähnlichkeit der beiden Komponenten, z. B. bei Stereoisomeren, zu erwarten. Weist die kontinuierliche Erstarrungskurve ein Maximum (Typus 2) oder ein Minimum (Typus 3) auf, so ist die Zusammensetzung von fester und flüssiger Phase im Maximum bezw. Minimum die gleiche, die Mischungen erstarren homogen. Für die übrigen Teile der Kurve gilt wieder die oben erwähnte Regel über die relative Zusammensetzung von Schmelz- und Mischkristallen. II. Die Schmelzen erstarren zu einer unterbrochenen Reihe Mischkristalle derselben Art. Wenn die Mischungsreihe in festem Zustande eine Lücke hat, so sind wieder zwei Typen zu unterscheiden: entweder besitzt die Erstarrungskurve einen Umwandlungspunkt (Typus 4), bei einer zwischen den Erstarrungspunkten der Komponenten gelegenen Umwandlungstemperatur weist also die Kurve einen Knick auf, oder sie besitzt einen eutektischen Punkt (Typus 5), der niedriger liegt als die Erstarrungspunkte der beiden Komponenten. III. Erstarren die Schmelzen zu zweierlei Kristallarten, so sind als Hauptfälle wieder die Typen 4 und 5 möglich, jedoch können noch Komplikationen eintreten. Auch für die letzten Fälle gilt die Regel bezüglich der Zusammensetzung von fester und flüssiger Phase. Die hier gegebene Klassifikation wird zum Schluß auf die bisher bekannten hierher gehörigen Tatsachen angewendet. *W. H.*

H. W. Bakhuis Roozeboom. Umwandlungspunkte bei Mischkristallen [1]). — In vorliegender Abhandlung werden in ähnlicher Weise wie in der vorhergehenden die Erstarrungs- so hier die Umwandlungserscheinungen von Mischkristallen aus einem α- in einen β-Zustand theoretisch abgeleitet. Auch hier sind wieder verschiedene Typen zu unterscheiden, je nachdem die beiden Reihen jede für sich oder beide kontinuierlich oder diskontinuierlich sind, und je nachdem bei der Erstarrung nur die eine oder beide Arten entstehen. *W. H.*

C. van Eyck. Über die Bildung und Umwandlung der Mischkristalle von Kaliumnitrat und Thalliumnitrat [2]). — Verfasser

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 413—429. — [2]) Daselbst, S. 430—459.

hat die theoretischen Schlüsse Roozebooms (siehe die vorstehenden Referate) experimentell an dem Salzpaar Kaliumnitrat—Thalliumnitrat geprüft. Es wurden die Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen sämtlicher Mischungen der beiden Verbindungen untersucht. Hierbei ergaben sich folgende Resultate: Die Erstarrung findet statt zwischen den Schmelzpunkten der beiden Komponenten 339° (KNO_3) und 206° ($TlNO_3$) und einem eutektischen Punkte, der bei 182° und 31 Proz.-Mol. KNO_3 liegt. Als Erstarrungsprodukt erhält man eine kontinuierliche, rhomboedrische Mischungsreihe von 0 bis 20 Mol.-Proz. KNO_3 und eine gleiche von 50 bis 100 Proz.; zwischenliegende Werte sind Konglomerate der Grenzmischkristalle mit 20 und 50 Proz. KNO_3. Die rhomboedrischen Kristalle vermögen sich in rhombische umzulagern. Der Übergangspunkt liegt für Kaliumnitrat bei 129°, für das Thalliumsalz bei 144°. Auch die Mischkristalle gehen bei verschiedenen Temperaturen aus dem rhomboedrischen in den rhombischen Typus über, die kontinuierliche Mischungsreihe an der Seite des Thalliumnitrates von 144 bis 133°, an der Seite des Kaliumnitrates von 129 bis 108,5°. Alle diese Umwandlungen finden über ein gewisses Temperaturintervall statt. Dagegen gibt es zwei Umwandlungstemperaturen für die Konglomerate. Die erste bei 133°, wo die Konglomerate zweier rhomboedrischer Kristalle übergehen in ein Konglomerat von rhombischen und rhomboedrischen Kristallen, die zweite bei 108,5°, wo dieses Konglomerat in ein solches zweier rhombischer Kristalle übergeht. Überdies wechseln die Konzentrationen der Mischkristalle in den Konglomeraten mit der Temperatur. Das untersuchte Salzpaar realisiert zum ersten Male den Typus 4 der Roozeboomschen Klassifikation, d. h. die Mischungsreihe in festem Zustande hat eine Lücke, die Erstarrungskurve weist einen Umwandlungspunkt auf. *W. H.*

Wolf Müller. Über die Änderung des Umwandlungspunktes von Ammoniumnitrat bei 32° durch Kaliumnitrat[1]). — Rothmund[2]) hat für eine isomorphe Mischung von Tetrabromin Tetrachlorkohlenstoff gezeigt, daß die bewirkte molekulare Depression normal ist, unter der Voraussetzung, daß die gelöste Substanz in beiden Phasen vorhanden ist. Es wird daraus gefolgert, daß die Molekulargröße des Gelösten, also auch des Lösungsmittels, in festem und flüssigem Zustande gleich sei. Dagegen wendet Bodländer ein, daß ein Beweis für diese Annahme

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 354—359. — [2]) JB. f. 1897, S. 184.

nicht erbracht sei. Zur Entscheidung der Frage studiert Verfasser die Umwandlung des Ammoniumnitrates bei Gegenwart von Kaliumnitrat und Wasser. Nach Retgers bildet Kaliumnitrat mit der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Modifikation des Ammoniumnitrates eine isodimorphe Mischungsreihe und ist mit der oberhalb 32° beständigen Form wahrscheinlich vollkommen isomorph. Die Bestimmungen wurden im Beckmannschen Apparate ausgeführt, der Gehalt der festen Lösung an Kaliumnitrat wurde durch Subtraktion der in die wässerige Lösung übergegangenen Menge des Salzes von der angewandten Menge ermittelt. Es ergab sich, daß die molekulare Depression in dem Maße kleiner wurde, als die Konzentration des zugesetzten Kaliumnitrates wuchs. Mit Hilfe der von Rothmund unter der Annahme der Gültigkeit des Verteilungssalzes auch für feste Lösungen entwickelte Formel berechnet sich das Verhältnis der Molekulargröße für die Salze unterhalb zu der oberhalb des Umwandlungspunktes zu vier Dritteln. Die einfachste Hypothese wäre also die, daß das Kaliumnitrat, mithin auch das Lösungsmittel Ammoniumnitrat unterhalb 32° das vierfache, oberhalb 32° das dreifache Molekulargewicht des der Formel entsprechenden Wertes besitzen, da nach van 't Hoff isomorphe Substanzen in Mischkristallen gleiche Molekulargröße aufweisen. Der Übergang des Ammoniumnitrates bei 32° wäre daher durch Umwandlung von Molekülen $(KNO_3)_4$ in solche $(KNO_3)_3$ bedingt. *W. H.*

F. Rinne. Beitrag zur Kenntnis der Natur des Kristallwassers[1]. — Die Untersuchung der Entwässerung kristallisierter Salzhydrate und gewisser wasserhaltiger Mineralien ergab folgende Resultate: Kupfersulfat und Baryumchlorid geben wasserärmere Hydrate bezw. Anhydride, bei ersteren besteht stets ein einfaches Molekularverhältnis zwischen Salz und Kristallwasser. Dagegen war beim Heulandit und Desmin die Wasserabgabe kontinuierlich. Das Gleichgewicht hing ab von Temperatur und Wassergehalt der umgebenden Atmosphäre. Während die Salzhydrate einen bestimmten Siedepunkt ihres Kristallwassers aufweisen, ist dies bei den untersuchten Mineralien nicht der Fall. Der kontinuierlichen Wasserabgabe beim Heulandit entsprechen eben solche Änderungen in den optischen Eigenschaften. Es besteht demnach zwischen beiden Klassen von Verbindungen ein durchgreifender Unterschied, der sich am besten dahin formulieren läßt, daß in den Salzhydraten Molekülverbindungen, in den Mineralien feste Lösungen vorliegen. *W. H.*

[1]) N. Jahrb. f. Mineral. 1899, 1, 1—31.

Georges Friedel. Neue Versuche über Zeolithe[1]). — Verfasser hat seine Versuche über Wasserabgabe und Aufnahme der Zeolithe fortgesetzt. Der Chabasit gibt bei beginnendem Schmelzen 22,28 Proz. Wasser ab und vermag dann nichts wieder aufzunehmen. Bei Rotglut gibt das Mineral nur 19,5 Proz. Wasser ab, nimmt aber in feuchter Luft die gleiche Menge wieder auf. Ebenso gibt es, im Luftstrome zum beginnenden Schmelzen erhitzt, über 22,2 Proz. Wasser ab, bei 800° nur 21,9 Proz., vermag dann aber, wenn die kristallinische Form nicht zerstört ist, nur noch 19,56 Proz. wieder aufzunehmen. Die Differenz ist auf die beim Abkühlen absorbierte Luft zurückzuführen. Das Wasser ist daher nur mechanisch, wie im Analcim, nicht chemisch gebunden. Die früheren Angaben über den Gehalt des Minerals von 1 oder 2 Mol. Wasser ist dahin zu berichtigen. Auch bei gewöhnlicher Temperatur vermag der Chabasit noch Wasser aufzunehmen, ist also nicht vollständig gesättigt. Die erhaltenen Zahlen werden in Tabellen und Diagrammen wiedergegeben. *W. H.*

Georges Friedel. Neue Versuche über Zeolithe[2]). — Während die Wasserabgabe des Analcims und Chabasits nur von der Temperatur und der Tension des Wasserdampfes in der umgebenden Atmosphäre abhängt, indem sich unter den gleichen Bedingungen stets dasselbe Gleichgewicht einstellt, unabhängig von dem Wege, auf welchem man dazu gelangt ist, verhält sich der Mesotyp anders. Beim Erhitzen bis auf 250° verhält sich das Wasser noch vollkommen „zeolithisch“, d. h. die Wasserabgabe ist ein reversibler Prozeß. Oberhalb 250° wird das Wasser bedeutend schneller abgegeben, bei 280° rapide, bei 285° ist die Entwässerung bereits vollkommen. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Wasserabspaltung von der Temperatur abgibt, zeigt keinen singulären Punkt, sondern verläuft stetig. In feuchter Luft nimmt das Mineral wieder beim Abkühlen Wasser auf, und zwar bis zu 3 Proz. mehr, als es ursprünglich hatte. Die hierauf für die Wasserabgabe erhaltene Kurve ist nicht mehr mit der ersten identisch. Die Dissoziationsspannung des Wassers ist größer geworden, die Kurve verläuft näher der Temperaturachse, so daß der ursprüngliche Anfangsgehalt des Mesotyps erst bei etwa 100° erreicht ist. Bei weiterer Wiederholung der Operation tritt diese Erscheinung in noch höherem Grade ein. Der Punkt für vollkommene Entwässerung bleibt aber bei 285°. Nach dreimaliger

---

[1]) Bull. soc. franç. minéral 22, 5—17; vergl. JB. f. 1898, S. 97. — [2]) Bull. soc. franç. minéral 22, 84—91.

Wiederholung nimmt das Mineral nicht mehr einen Überschuß von Wasser auf. Die Kapazität sinkt dann jedesmal, bis schließlich überhaupt keine Aufnahmefähigkeit für Wasser mehr vorhanden ist. Es handelt sich hier also anscheinend nicht um reversible Prozesse. Verfasser interpretiert die am Mesotyp gemachten Beobachtungen mit Hilfe seiner Hypothese, daß das Wasser in den Zeolithen nur mechanisch gebunden ist. Von besonderer Bedeutung dürften hierfür die mit der Wasserabspaltung verbundenen Volumenverhältnisse sein. Die einzelnen Resultate werden wieder in Kurven wiedergegeben. Mineralien verschiedener Herkunft wiesen nur geringe quantitative Unterschiede auf. *W. H.*

J. G. C. Vriens. Untersuchungen über Adsorption[1]). — Verfasser hat durch Bestimmungen der Leitfähigkeit von Salpetersäure vor und nach dem Filtrieren bezw. dem Schütteln mit Filtrierpapier die Adsorption der Säure durch das Papier quantitativ verfolgt. Es ergab sich, daß das Verhältnis der Konzentrationsabnahme zu der Anzahl der angewandten Filter konstant war, d. h. die Konzentrationsabnahme ist der Filterzahl proportional. Die absolute Menge der zurückgehaltenen Säure berechnete sich pro Filter zu 0,05 mg HNO_3. Für analytische Bestimmungen ergibt sich die Notwendigkeit, die ersten Tropfen einer filtrierten Lösung als zu verdünnt fortzuschütten. *W. H.*

Carl Otto Weber. Zur Theorie des Färbeprozesses[2]). — Während im allgemeinen der Vorgang des Färbens rein physikalisch als Adsorption angesehen wird, spricht die fuchsinrote Färbung von Wolle und Seide in Rosanilin für die saure Natur der Faser. Die Hydroxylgruppen der Cellulose zeigen ebenfalls Säurecharakter, indem sich z. B. Baumwolle in einer benzolischen Lösung von Rhodaminbase beträchtlich anfärbt. Waschechter noch ist die Färbung, wenn man strukturlose Cellulose anwendet (dargestellt durch Zersetzen des Thiokarbonats mit Schwefeldioxyd), wobei gewisse anhydrische Hydroxylgruppen aufgespalten zu sein scheinen. Dagegen färbt sich esterifizierte Cellulose (Tetracetat) nicht an. Färbung tritt erst wieder ein, wenn durch partielle Verseifung saure Hydroxylgruppen zurückgebildet sind. Es spielen demnach bei dem Färbeprozeß auch chemische Wirkungen mit. Die obigen Beobachtungen sollen in quantitativer Beziehung fortgesetzt werden. *W. H.*

G. v. Georgievics. Ein Beitrag zur Kenntnis des Tannierens der Baumwolle[3]). — Da gewisse Erscheinungen dafür

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 230—234. — [2]) Färberzeit. 10, 1—2. — [3]) Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien 8, 362—364.

sprechen, daß das Tannieren der Baumwolle ein reversibler Absorptionsvorgang ist, hat Verfasser den Teilungskoeffizienten zwischen Faser und Flotte durch Titration mit Permanganat und Indigcarmin bestimmt. Es ergab sich Konstanz für den Ausdruck

$$\frac{\sqrt{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}},$$

der sich ja auch schon für das Färben von Seide mit Indigcarmin und von mercerisierter Baumwolle mit Methylenblau [1]) gültig erwiesen hatte. Der Teilungskoeffizient beträgt

$$\frac{\sqrt{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}} = 0{,}11.$$

Für die Praxis folgt daraus, daß die Menge des aufgenommenen Tannins in erster Linie von der Konzentration der angewandten Tanninlösung abhängt. *W. H.*

K. v. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler. Die natürlichen Färbungen der Mineralien [2]). — Es wurde geprüft, welche Mineralien organischen Beimengungen ihre direkten Färbungen verdanken. Das sind u. a. Flußspat, Apatit, Baryt, Coelestin, Anhydrit, Kalkspat, Steinsalz, Rauchtopas, Zirkon, Mikroklin, Rubellin, Topas. Rein anorganischen Ursprungs sind die Farben von Rubin, Saphir, Spinell und Beryll. Teils anorganischer, teils organischer Natur sind die Farben von Apatit, Amethyst, Topas. Das natürliche blaue Steinsalz hat ein ganz anderes Verhalten als die nach Giesel durch Natriumdampf blau gefärbten Kristalle. *Bdl.*

C. C. Hutchins. Absorption von Gasen in stark evakuierten Räumen [3]). — Der Verfasser bespricht das Verschwinden der Gasspuren in Hittorfschen Röhren beim längeren Benutzen. Stark evakuierte Röhren geben nur Spektrallinien von Wasserstoff und Sauerstoff, enthalten also nur Wasser, das allmählich von den Glaswänden absorbiert wird; es kann durch Erhitzen wieder frei gemacht werden. Der Verfasser bringt an den Röhren ein kleines Reservoir mit einer trockenen, beim Erhitzen Gas abgebenden Substanz an. Die Hitze liefert ein Platindraht im Nebenschluß. Dadurch sollte theoretisch ein konstantes Vakuum und ein konstanter Strom erzielt werden, doch bewährt sich nur Quecksilberoxyd. Die Hittorfschen Röhren werden stark erhitzt und mit dem aus dem Reservoir entwickelten Gas mehrmals ausgespült. Die Größe der Absorption kann aus der Schnelligkeit, mit der

[1]) JB. f. 1895, S. 196. — [2]) Tschermaks Mitteilungen 18, 304—333. — [3]) Sill. Am. J. [4] 7, 61—63.

das Vakuum steigt, geschätzt werden. Sauerstoff wird am langsamsten absorbiert, Cyan (aus Zinkcyanid entwickelt) rascher, ebenfalls Stickstoff (aus Bleiferrocyanid). Jod bewährt sich nicht, da es das Platin angreift. *W. A. R.*

d'Arsonval. Einwirkung einiger Gase auf den Kautschuk[1]). — Kautschuk absorbiert, namentlich unter Druck, große Mengen gasförmiger Kohlensäure; unter 50 Atm. Druck, mit Kohlensäure gesättigt, schwillt er bis zu seinem 12fachen Volumen an; an der Luft gibt er das Gas schnell wieder ab. Kohlensäure wandert sehr schnell durch Kautschuk hindurch, Sauerstoff weniger leicht, Stickstoff fast gar nicht. *W. A. R.*

Hanns Freiherr von Jüptner. Beiträge zur Anwendung der Lösungstheorie auf Metalllegierungen[2]). — Aus Beobachtungen von le Chatelier über die Schmelzpunkte von Legierungen berechnet der Verfasser auf Grund der van 't Hoffschen Formel die Molekulargewichte der gelösten Metalle. Nach seinen Annahmen bilden die Paare Ag–Cu, Zn–Sn, Sn–Pb und Sn–Bi weder isomorphe Mischungen noch Verbindungen. Es ergibt sich die merkwürdige Tatsache, daß gleiche Gewichtsprozente Zink, Blei oder Wismut den Schmelzpunkt des Zinns gleich stark herabsetzen, wonach also alle drei Metalle bei gleicher Temperatur im geschmolzenen Zinn das gleiche Molekulargewicht haben müßten (wenn die Zahlen von le Chatelier richtig wären. Ref.). Bestimmte Verbindungen geben die Paare Cu–Sb und Cu–Al, isomorphe Gemenge die Paare Au–Ag und Au–Pb. Merkwürdigerweise berechnet auch für letzteren Fall Verfasser Atomgewichte, ohne die Zusammensetzung der ausgeschiedenen festen Legierungen zu berücksichtigen, woraus sich natürlich unsinnige Werte ergeben. In Cu–Zn-Legierungen nimmt der Verfasser Verbindungen an, die mit den reinen Metallen isomorphe Mischungen geben. Auch hier berechnet der Verfasser ganz wertlose Zahlen für die Molekulargewichte, weil er die Zusammensetzung der Bodenkörper anscheinend als irrelevant ansieht. Die Beobachtungen von Heycock und Neville werden nicht erwähnt. *Bdl.*

Wilder D. Bancroft. Ternäre Gemische[3]). — Die einzigen bisher vorliegenden Arbeiten über *ternäre Gemische* sind diejenigen von Wright und seinen Mitarbeitern. Sie beschäftigen sich alle mit der Festlegung der Isothermen für Systeme von zwei teilweise mischbaren Metallen, denen ein drittes in allen beiden

[1]) Compt. rend. 128, 1545—1546. — [2]) Stahl 19, 23—28. — [3]) J. physic. Chem. 3, 217—231.

völlig lösliches Metall zugesetzt ist. Wright selbst gibt indessen zu, daß seine Messungen nur als unvollkommen angesehen werden dürften. Einmal waren seine Metalle nicht frei von Verunreinigung, deren Einfluß sich bisher jeder Kenntnis entzieht. Dann waren die Temperaturen während der einzelnen Messungen zu wenig konstant gehalten, als daß eine sichere Einstellung des Gleichgewichtszustandes hätte erreicht werden können. Schließlich war auch die analytische Methode nicht genau genug. Es wurden nach dem Erstarren der Schmelzen Teile der unteren, sowie der oberen Schichten analysiert, was aber kein genaues Bild von der Zusammensetzung der beiden Phasen geben kann, da einmal das Gleichgewicht sich beim Abkühlen verschiebt, und dann selbst bei durchaus homogenen Schmelzen eines Metallgemisches die oberen und unteren Schichten niemals die gleichen Mengenverhältnisse zeigen. In Anbetracht dieser Versuchsfehler hat auch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die von Wright erhaltenen Resultate kein befriedigendes Ergebnis haben können. Bancroft zeigt nun aber, daß das Verteilungsverhältnis in geringerem Maße von den Messungsfehlern beeinflußt wird und unterzieht daher nur das Gleichgewicht zwischen den beiden flüssigen Phasen einer Betrachtung. Wie von Taylor[1]) gezeigt wurde, kann im vorliegenden Falle das Verteilungsverhältnis dargestellt werden durch die Beziehung: $(C_1 : A_1)^n = C_2 : B_2$, wenn C_1, C_2 die Mengen des dritten (völlig mit den beiden anderen A und B mischbaren) Metalls in den beiden flüssigen Phasen, A_1 und B_2 die Konzentrationen der beiden nur teilweise mischbaren Metalle in den Phasen bezeichnet, wo sie als Lösungsmittel gelten können. Die Prüfung dieser Beziehung kann am leichtesten durch ein graphisches Verfahren erfolgen, indem man eine gerade Linie erhalten muß, wenn die Logarithmen von C_1/A_1 und C_2/B_2 als Koordinaten aufgetragen werden. Gute Konstanz des Verteilungsverhältnisses ergab sich bei den ternären Systemen: Sn Bi Zn, Cd Zn Bi, Cd Sn Al, Sn Al Bi. In einigen Systemen, wie Bi Sn Zn, Cd Sn Al, Sn Bi Al war die Konstanz gut, solange gewisse Mengenhältnisse nicht überschritten wurden. Schlechte Konstanz war zu verzeichnen bei Hg Pb Zn, Ag Pb Al, Ag Bi Al, Ag Bi Zn, Sn Pb Al, Sn Pb Zn, Cd Zn Pb, Sb Zn Pb. Es ist nicht unmöglich, daß hier Versuchsfehler die Schuld tragen, doch muß berücksichtigt werden, daß der Verteilungssatz nur so lange gelten kann, als die Komponenten keine Verbindungen miteinander eingehen. Schließlich

[1]) J. physic. Chem. 1, 471; JB. f. 1897, S. 331.

ist noch hervorzuheben, daß das Verteilungsverhältnis in verdünnter Lösung nicht in einer deutlichen Beziehung zu den Äquivalentgewichten der beiden nur teilweise mischbaren Metalle steht. *R.*

H. Le Chatelier. Über die Ausdehnung der metallischen Legierungen [1]). — Verfasser hat früher gezeigt, daß die Maxima der Schmelzbarkeitskurven von Legierungen nicht immer bestimmten chemischen Verbindungen entsprechen, während van der Waals aus der Gibbsschen Theorie die Notwendigkeit dieser Erscheinung folgerte. Nach Ansicht des Verfassers gilt aber die Ableitung von van der Waals nicht in dem Falle, daß zwischen den reinen Metallen und der chemischen Verbindung feste Lösungen existieren. Es wurde in diesem Sinne die Ausdehnung der Legierungen Kupfer—Antimon und Kupfer—Aluminium untersucht. Für den Fall, daß die Komponenten sich rein nebeneinander abscheiden, muß die Kurve einen regelmäßigen, stetigen Verlauf zwischen den beiden Endwerten aufweisen. Im Falle einer festen Lösung sind Unregelmäßigkeiten zu erwarten. Bei der Legierung Kupfer—Antimon entsprach dem maximalen Schmelzpunkt eine maximale Ausdehnung, die die des reinen Kupfers bezw. der Verbindung $SbCu_2$ weit übertraf. Es liegt daher in diesem Falle eine feste Lösung vor. Die Legierung Kupfer—Aluminium weist weder in der Schmelzpunkts-, noch in der Ausdehnungskurve Anomalien auf. Nur in der Nähe der Zusammensetzung der Verbindung $CuAl_2$ tritt vielleicht eine feste Lösung auf, da der maximale Schmelzpunkt bei 30 Proz. Kupfer liegt, während $CuAl_2$ 33 Proz. verlangt. Die Untersuchungen sollen durch mikroskopische Messungen der Struktur und Bestimmung des elektrischen Widerstandes fortgesetzt werden. *W. H.*

F. Krafft. Über das Sieden wässeriger colloidaler Salzlösungen [2]). — Schon früher hat der Verfasser den Satz aufgestellt, daß die Seifen und damit auch die überwiegende Mehrzahl aller hochmolekularen Salze Colloide sind. Diese Behauptung war aus der fast gänzlich fehlenden Siedepunktserhöhung ihrer wässerigen Lösungen erschlossen worden. Demgegenüber haben Kahlenberg und Schreiner [3]) angegeben, daß es nicht möglich sei, wässerige Seifenlösungen zu normalem Sieden zu erhitzen. Um diesen Einwand zu entkräften, werden mehrere Versuche mitgeteilt, die dartun, daß wässerige Seifenlösungen, die trotz lebhaften Siedens doch nur die Temperatur des reinen siedenden

---

[1]) Compt. rend. 128, 1444—1447. — [2]) Ber. 32, 1584—1596. — [3]) JB. f. 1898, S. 160.

Wassers haben, nach dem Eintragen abgewogener Salzmengen genau gerade diejenigen Siedepunktserhöhungen geben, welche von den gleichen Salzmengen mit der entsprechenden Menge reinen siedenden Wassers hervorgebracht werden müssen. Daraus folgt einwandsfrei, daß Seifen — trotz richtigen Siedens — den Siedepunkt nicht merklich erhöhen. — In absolutem Alkohol zeigen wasserfreie Seifen Erhöhungen des Siedepunktes, die dem einfachen Molekulargewicht entsprechen. Geringe Wassermengen stören die Bestimmungen. *Hz.*

F. Krafft. Über die Kristallisationsbedingungen colloidaler Salzlösungen[1]). — In verdünnten und konzentrierten wässerigen Seifenlösungen sind die fettsauren Salze in hydrolytisch gespaltenem, molekularem Zustande vorhanden. Dicht unterhalb der Erstarrungstemperatur der freien Säure erfolgt die Abscheidung konzentrisch kristallinischer, harter Massen, so daß die Erstarrungstemperatur der wässerigen Seifenlösungen wesentlich von der in ihnen enthaltenen, durch Hydrolyse freien Säure abhängig ist. Die Kristallisation von Salzen erfolgt unter Zerstörung des in Lösung befindlichen Systems; diese Zerstörung kommt um so weniger zum Ausdruck, je niedriger unter sonst gleichen Umständen die Kristallisationstemperatur ist. *Hz.*

F. Krafft. Über colloidale Salze als Membranbildner beim Färbeprozeß[2]). — Das Färben besteht in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle in einer Ausscheidung kolloidaler Salze auf oder in der Faser. Die Farbstoffe mit niedrigem Molekulargewicht und geringem Färbevermögen haben keine deutlichen colloidalen Eigenschaften. Um mit ihnen echte Färbungen zu liefern, muß man sie in unlösliche colloidale Verbindungen überführen, wozu colloidale Fixationsmittel gehören. Rosanilinchlorhydrat, Methylviolett und Methylenblau sind nicht colloidal; in absolut alkoholischer Lösung liefern sie Siedepunktserhöhungen, die ihrem normalen Molekulargewicht entsprechen; in wässerigen Lösungen erscheint ihr Molekulargewicht zu groß, was auf einen unvollkommenen Colloidzustand hindeutet. Dagegen sind die Beizen (Tannin und die basischen Aluminium- und Eisensalze) colloidal, ebenso wie die Verbindungen von Farbstoffen mit Fixationsmitteln und Beizen. Dialysatorversuche ergaben schließlich, daß Benzopurpurin, Benzazurin und Azoblau colloidal sind, während die unechten Farbstoffe, Fuchsin, Methylviolett und Methylenblau, leicht diffundieren. *Hz.*

---

[1]) Ber. 32, 1596—1608. — [2]) Daselbst, S. 1608—1622.

F. G. Donnan. Über die Natur der Seifenemulsionen[1]. — Ausgehend von der Thatsache, daß sich zwischen Fettölen und alkalischen Flüssigkeiten Emulsionen bilden, kommt der Verfasser zu der folgenden Ansicht über die Natur der Seifenemulsionen. Die Seife hat die Eigenschaft, die zwischen Öl und wässeriger Flüssigkeit herrschende Oberflächenspannung zu erniedrigen; infolgedessen konzentriert sich die Seife an der Oberfläche, denn dadurch wird eine Abnahme der freien Energie des Systems bedingt. Durch diese Anhäufung an der Oberfläche wird die Wirkungsfähigkeit der aktiven Substanz stark erhöht und die Bildung kleiner Tropfen sehr erleichtert. Jeden Tropfen muß man sich mit einer konzentrierten Oberflächenschicht umgeben denken, die gegen eine Vereinigung der Tropfen wirkt und daher die Stabilität der Emulsion bedingt. *Hz.*

J. M. van Bemmelen. Die Absorption. IV. Abhandlung. Die Isotherme des colloidalen Eisenoxyds bei 15°[2]. — Die Isotherme bei 15° der Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung des Hydrogels von Fe_2O_3 ist von einem frisch bereiteten, einem lufttrockenen alten und einem lange unter Wasser verbliebenen Präparat bestimmt worden. Die Isothermen sind denen der Kieselsäure und des Kupferoxyds ähnlich. Das Hydrogel ist eine colloidale Substanz, die kein chemisches Hydrat bildet, sondern deren Wassergehalt von der Herstellungsweise, der Gasphase und der Temperatur abhängig ist. Es hat sich auch hier wieder gezeigt, daß in einer colloidalen Substanz keine Ruhe herrscht, sondern daß eine fortwährende Änderung im physikalischen Molekularbau und demzufolge auch in der Zusammensetzung stattfindet. Diese Änderung ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam und wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Die Erscheinungen einer Hysteresis bei der Wieder- und Wiederentwässerung und das Entstehen von Hohlräumen, die Gase verdichten, sind, wie früher, bei der Kieselsäure beobachtet worden. *Hz.*

F. Lottermoser. Zur Kenntnis colloidaler Metalle [colloidales Wismut und Kupfer][3]. — Salpetersaures Wismut wird unter Zusatz verdünnter Salpetersäure in Wasser gelöst und mit einer Lösung von citronensaurem Ammoniak, bis der sich bildende Niederschlag wieder gelöst hat, versetzt; dann wird die Lösung durch Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Auf demselben Wege wird auch eine Lösung von Zinnchlorür in Ammoniumcitrat dargestellt,

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. 31, 42—49. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 20, 185—211. — [3] J. pr. Chem. [2] 59, 489—493.

doch wird hier nur Ammoniak bis zur neutralen Reaktion zugesetzt, da sonst ein sich nicht wieder lösender Niederschlag entsteht. Diese neutrale Zinnlösung wird dann in die ammoniakalische Wismutlösung (3 Mol. Zinnsalz auf 2 Mol. Wismutsalz) gegossen. Beim Stehen in der Kälte oder schneller beim Erhitzen tritt Braunfärbung und schließlich Ausscheidung eines schwarzbraunen Niederschlages ein, welcher aus *colloidalem Wismut* besteht. Dies ist in Wasser löslich und wird aus der Lösung durch Alkali- oder Ammoniaksalze in löslichem, durch die meisten übrigen Salze und Säuren in unlöslichem Zustande gefällt. Alkalische Lösungen von Zinnchlorür und Kupferchlorid geben unter Zusatz von Natriumcitrat beim Erhitzen, wenn Überschuß von Zinnsalz zugegen ist, zuerst eine weiße Trübung; diese wird aber bald gelb, dann rot und schließlich schwarz. Der Niederschlag ist ein Gemenge von colloidalem Kupfer mit colloidaler Zinnsäure und wird von Wasser mit rötlich-schwarzer Farbe aufgenommen. Sämtliche durch Zinnoxydulsalze erhaltene Niederschläge enthalten *colloidale Zinnsäure* und lassen sich von dieser nicht befreien. *Cr.*

K. Stoeckl und L. Vanino. Über die Natur der sogenannten colloidalen Metalllösungen[1]. — Die Verfasser nehmen an, daß die colloidalen Lösungen der Metalle sehr feine Suspensionen sind. Dafür spricht die Tatsache, daß bei bedeutenden Temperaturschwankungen fast regelmäßig die ganze Metallmenge ausfällt, was bei wirklichen Lösungen nicht der Fall sein würde. Jede Suspension verrät sich dadurch, daß sie hindurchgehendes Licht polarisiert; jede Metalllösung wirkt auf das Licht polarisierend, verhält sich also wie eine Suspension. Die von Zsigmondy angeführte Wanderung des Goldes einer „Goldlösung“ durch Elektrizität ist keine Elektrolyse, sondern eine Fortführung materieller, fester Teilchen, wie es von Wiedemann und Quincke für Suspensionen nachgewiesen worden ist. Für die Annahme einer Suspension spricht weiterhin die Herstellung colloidaler Metalllösungen durch kathodische Zerstäubung nach Bredig. In einem Anhange wird darauf aufmerksam gemacht, daß das gleiche auch für colloidale Metallsulfidlösungen gilt. *Hz.*

J. Stark. Über Pseudofällung und Flockenbildung[2]. — Suspensionen in Wasser werden bekanntlich durch Elektrolytlösungen zur Zusammenflockung und Abscheidung veranlaßt. Zur Erklärung dieser Erscheinung sind bereits die Veränderung der inneren Reibung und die Konzentrationsänderungen an der Ober-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **30**, 98—112. — [2]) Ann. Phys. **68**, 117—124.

fläche der suspendierten Teile herangezogen worden. Der Verfasser nimmt außer diesem vor allem noch an, daß Luftbläschen aus der Lösung entweichen, welche die suspendierten Teilchen in Bewegung setzen, zur Flockung bringen und so die Fällung bewirken. *Hz.*

J. Stark. Über die Koagulation colloidaler Lösungen [1]). — Die meisten *colloidalen Lösungen*, besonders die Lösungen der *colloidalen Metalle* und *Sulfide* scheinen, wie aus ihrem ganzen Verhalten hervorgeht, keine eigentlichen Lösungen, sondern sehr feine *Suspensionen* zu sein. Da man die *Koagulation* oder Flockenbildung in colloidalen Metalllösungen nicht wie bei der *Kieselsäure* und beim *Ferrihydrat* auf eine Wasserentziehung zurückführen kann, hat van Bemmelen sie für eine Kapillaritätserscheinung gehalten und Barus und Schneider haben auf dieselbe die Theorie anzuwenden versucht, die Barus zur Erklärung der Flockenbildung in groben Suspensionen gebildet hat. Stark hat nun bereits früher [2]) gezeigt, daß diese Theorie unzureichend ist. Er studierte nunmehr die Flockenbildung in einer roten, blauen und violetten Gold- und einer gelben Silber- und Arsentrisulfidlösung. Zur Koagulation diente eine Lösung von *Zinkchlorid.* In den Flocken, die aus den genannten Lösungen durch Zinkchlorid ausgefällt wurden, waren unter Umständen schon mit unbewaffnetem Auge kleine Luftbläschen zu erkennen. Unter dem Mikroskope zeigen sie zahllose, als kleine, schwarze Punkte erscheinende Luftbläschen. Unter dem Rezipienten einer Luftpumpe steigen die Flocken schon nach wenigen Pumpenzügen an die Oberfläche der Flüssigkeit und geben hier reichlich Luft ab. Wird kochende *Zinkchloridlösung* zur kochenden colloidalen Lösung gegeben, so tritt die Flockenbildung viel langsamer und weniger ausgeprägt ein. Die untersuchten colloidalen Lösungen verhalten sich demnach hinsichtlich der Flockenbildung wesentlich genau wie grobe Suspensionen. Sie sind eben nur Suspensionen, wenn auch sehr feine. Für ihre Koagulation gilt daher dieselbe Erklärung, die Stark für die Flockenbildung in groben *Suspensionen* gegeben hat. *R.*

W. C. D. Whetham. Die koagulierende Kraft von Elektrolyten [3]). — Verschiedene Elektrolyte sollen auf ein bestimmtes Colloid dieselbe koagulierende Wirkung ausüben, wenn gleiche elektrische Ionenladungen gleich oft mit dem Colloid zusammentreffen. Die Konzentrationen von ein-, zwei-, drei- und vierwertigen Ionen mit gleicher Koagulationskraft müssen sich also ver-

[1]) Ann. Phys. 68, 618—619. — [2]) Siehe oben. — [3]) Phil. Mag. 48, 474—477.

halten wie $1:x:x^2:x^3$, wo x von der Natur des Colloids bestimmt ist. Untersuchungen von Linder und Picton, sowie Schulze sind mit dieser Forderung in Übereinstimmung. *Hz.*

Thermometrie und Thermochemie.

L. Holborn und A. Day. Über das Luftthermometer bei hohen Temperaturen [1]. — Da die von verschiedenen Forschern bei hohen Temperaturen mit dem Luftthermometer angestellten Messungen keine gute Übereinstimmung zeigen, haben Verfasser, da die Vermutung nahe lag, daß diese Unterschiede zum Teil durch die verschiedene Konstruktion und Behandlung des Luftthermometers verursacht wurde, vor Aufstellung einer neuen Temperaturskala das Luftthermometer einer genauen Untersuchung unterzogen. Als Gefäß für die Gasfüllung ist Platin wegen seiner Durchlässigkeit für Wasserstoff bei höherer Temperatur ausgeschlossen. Es wurde daher zu Porzellangefäßen übergegangen, die entweder beiderseits oder nur außen glasiert waren. Innen glasierte Gefäße können bis 1000° benutzt werden, weil sonst ein Verdampfen der Glasur befürchtet werden muß, während nur außen glasierte bis 1450° gebraucht werden können. Bis 500° wurde ein Gefäß aus Jenaer Borosilikatglas angewandt, in welchem die Gasfüllung unverändert bleibt, während bei Porzellangefäßen eine starke Veränderung des Wasserstoffs eintritt. Aber auch bei Stickstofffüllung konnte die Gasfüllung nicht konstant erhalten werden. Die Angaben des Luftthermometers sind alle auf gleichzeitige Ablesungen von Platin-Platinrhodiumthermoelementen bezogen. Als Heizquelle diente bis 750° ein Salpeterbad bis 900° ein Zinksiedeapparat, für höhere Temperaturen elektrische Heizung. Wenn auch die Resultate hinreichende Übereinstimmung zeigen, so ist doch die Methode wegen der Veränderlichkeit des Gasvolumens nicht einwandsfrei. Auch werden die Beobachtungen beim Schmelzpunkte des Porzellans so schwierig, daß eine Fortsetzung derselben bei noch höheren Temperaturen ausgeschlossen erscheint. Es wurden deshalb Metallgefäße und zwar solche aus Platiniridium angewandt, die sich nach jeder Richtung hin gut bewährt haben. Die Messungen mit dem Luftthermometer wurden mit konstantem Volumen ausgeführt, wobei die Empfindlichkeit ziemlich konstant ist. Die Druckmessung wurde mit dem Fueßschen Apparat ausgeführt, der von Wiebe

[1]) Ann. Phys. 68, 817—852; Sill. Am. J. [4] 8, 165.

und Böttcher[1]) beschrieben ist. Der von den Verfassern später gebrauchte neue Apparat ist nur in wenigen Punkten abgeändert; im Original findet sich eine genauere Beschreibung desselben nebst Figur. Um unhandliche Druckhöhen zu vermeiden, wurden nur Gase zur Füllung des Thermometers benutzt, deren Druck bei dem Eis- und Siedepunkte unter einer Atmosphäre liegt. Eine Kontrolle dieser Punkte war sehr häufig notwendig, um die Konstanten des Instrumentes genau zu bestimmen und die Änderungen in der Gasfüllung bei hohen Temperaturen festzustellen. Die elektromotorische Kraft der Thermoelemente wird durch Kompensation gemessen und auf Cadmiumelemente bezogen. Zur näherungsweisen Bestimmung der Temperatur diente ein Voltmeter für pyrometrische Zwecke von Siemens und Halske. Es wurden zunächst Beobachtungen mit Gefäßen aus Jenaer Borosilikatglas 59''' bei 200 bis 500° im Salpeterbade und einer Füllung von elektrolytischem Wasserstoff ausgeführt, deren Resultate in zwei Tabellen zusammengestellt sind. Die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Temperaturen liegen zum größten Teil an den Beobachtungen mit dem Thermoelement, überschreiten aber nicht die Grenze der Beobachtungsfehler. Weitere Beobachtungen wurden mit innen glasierten Porzellangefäßen aus der königlichen Manufaktur in Berlin von etwas kleineren Dimensionen als die Glasgefäße bei Temperaturen über 500° angestellt. Es wurde zunächst im Salpeterbade und mit Wasserstofffüllung gearbeitet; das Bad zersetzte sich schnell und das Porzellangefäß wurde auswendig stark angegriffen. Die Resultate sind in einer weiteren Tabelle zusammengestellt. Es ergibt sich starkes Fallen des Eispunktes und Steigen von α, wahrscheinlich weil der Wasserstoff unter Wasserbildung chemisch auf das Porzellan einwirkt. Nach Anwendung von Stickstofffüllung wurden die Abweichungen geringer. Um noch höhere Temperaturen, als das Salpeterbad erlaubte, zu beobachten, wurde das Zinksiedebad angewandt. Die Tabelle zeigt anfangs geringe, bei dem Siedepunkt des Zinks aber gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte. Noch höhere Temperaturen wurden im elektrischen Ofen erreicht und es zeigte sich, daß 1100° die Grenze der Brauchbarkeit des Porzellans bildet. Die mittlere Abweichung zwischen den beobachteten und berechneten Werten von t beträgt $\pm 1{,}52°$. Bei Anwendung von innen nicht glasierten Porzellangefäßen ergaben bei 1000° alle zu kleine luftthermometrische Werte, die aber nur

[1]) Zeitschr. Instrumentenkunde 10, 16.

teilweise auf die Natur des Gefäßes zurückzuführen sind. Bei 1200° wechselte die Abweichung von der Normalkurve das Zeichen, so daß die Beobachtungen eine Schleife bilden. Einen Grund für diese Erscheinung haben Verfasser nicht auffinden können. Sie vermuten, daß die Abweichungen durch die Anwesenheit der Porzellanwandung bedingt sind, welche eine chemische Wirkung ausübt, oder bei hohen Temperaturen durchlässig wird. Jedenfalls aber liegt der Grund nicht in der von Teudt[1]) angenommenen Dissoziation des atmosphärischen Stickstoffs. Weitere Versuche wurden mit einem Platiniridiumgefäß ausgeführt mit 20 Proz. Iridium, welches bei 1300° vollständig gasdicht war und in einer ähnlichen elektrischen Heizröhre erhitzt wurde, wie das Porzellanrohr. Die Temperaturverteilung im Heizrohr wurde durch ungleichmäßige Wickelung der Heizdrähte reguliert. Die Abweichung zwischen den beobachteten und berechneten Werten ist anfangs ungleichmäßig, später beträgt dieselbe + 0,85°. Als Ausdehnungskoeffizient für Platiniridium wurde vorläufig 0,000025 angenommen, doch ist es wahrscheinlich, daß derselbe bei hoher Temperatur größer und bei 1650° einen um 11 Proz. größeren Wert hat. Um bei sehr hohen Temperaturen konstante Resultate zu erhalten, ist die größte Sorgfalt notwendig, besonders ist auf die richtige Wahl des Muffelmaterials Wert zu legen, da die hieraus entwickelten Gase sehr häufig einen schädlichen Einfluß auf die Füllung des Luftthermometers ausüben. Zum Schluß rechnen Verfasser die Angaben des einen Thermoelementes auf ein anderes um und finden so die Abweichung der beiden Temperaturskalen für das Porzellangefäß und das Platiniridiumgefäß. Die für das Porzellan gefundenen Werte sind durchweg höher. Für den unteren Teil des beobachteten Temperaturintervalls ist die Abweichung geringer, als aus den Beobachtungsfehlern ersichtlich. Über 1000° wachsen die Abweichungen schneller. Hier aber sind die Beobachtungen mit Platiniridiumgefäßen sicherer, weil der tote Raum geringer. Auch scheint bei höheren Temperaturen in den Porzellangefäßen eine störende Dampfbildung zu beginnen. In einer weiteren Arbeit beabsichtigen die Verfasser die Beobachtungen mit Platiniridiumgefäßen bei sehr hohen Temperaturen fortzusetzen und den Ausdehnungs- und Druckkoeffizienten der Gefäße einer genauen Kontrolle zu unterziehen. *B.*

Th. W. Richards und J. B. Churchill. Die Verwendung von Übergangstemperaturen komplexer Systeme zur Bestimmung

[1]) JB. f. 1898, S. 27.

fester Punkte in der Thermometrie [1]). — Richards und Churchill hatten bereits früher [2]) darauf hingewiesen, daß die *Umwandlungstemperatur des Natriumsulfats* mit großer Genauigkeit reproduziert werden kann und deshalb geeignet ist, als *Fixpunkt* in der *Thermometrie* zu dienen. Sie hatten auch damals schon hervorgehoben, daß viele andere Systeme, die aus zwei oder mehr Komponenten bestehen, wahrscheinlich ebensogut dazu dienen könnten und teilen nunmehr die Resultate ihrer Bemühungen mit, solche Systeme aufzufinden. Es ist klar, daß zwar Systeme mit mehreren Komponenten dafür verwendet werden können, daß aber die einfacheren Systeme im allgemeinen bequemer sein werden. Wasser ist so allgegenwärtig, daß es schwer ist, seine Anwesenheit bei irgend welchen Versuchen auszuschließen. Deshalb wird es stets zweckmäßig sein, Wasser als die eine der Komponenten zu wählen. Die Wahl beschränkt sich daher auf die andere Komponente und die Aufgabe war deshalb, die Untersuchung aller leicht zugänglichen Substanzen, mit dem speziellen Zweck, von der Umwandlungstemperatur der wasserhaltigen Kristalle Gebrauch machen zu können. Als voraussichtlich brauchbar kamen zunächst etwa zwei Dutzend Salze in Betracht, von denen jedoch einige ausgeschieden werden mußten (*Magnesium-* und *Nickelsulfat*, *Calcium-* und *Nickelnitrat*, *Nickelchlorid* und *Borax*), da ihre Umwandlung zu wenig konstant für den vorliegenden Zweck war. Der Mangel an Konstanz ist zum Teil durch eine sehr geringe latente Übergangswärme bedingt, zum Teil durch das Vorhandensein einer zu großen Anzahl von Kristallhydraten. Nur sieben der neuen Salze gaben Resultate, welche an Genauigkeit sich mit denen des stets zuverlässigen *Glaubersalzes* messen können. Diese Salze sind:

	Umwandlung		Umwandlung
Natriumchromat . . .	19,63°	Natriumbromid . . .	50,7°
Natriumsulfat	32,38°	Manganchlorid	57,7°
Natriumkarbonat . .	35,2°	Trinatriumphosphat .	73,3°
Natriumthiosulfat . .	47,9°	Baryumhydroxyd . . .	77,9°

Die angeführten Temperaturen sind nur annäherungsweise bestimmt und sollen demnächst genauer fixiert werden. Bisher wurde nur die Konstanz der Temperaturen erwiesen. Außer diesen acht Salzen versprechen noch einige andere brauchbare Resultate zu geben, vor allen *Natriumchlorid* ($NaCl.2H_2O$) bei

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **28**, 313—316. — [2]) Daselbst **26**, 690; JB. f. 1898, S. 310.

— 10° und *Strontiumchlorid* bei 61,5°. Das oben angeführte *Baryumhydroxyd* ist übrigens das erste Beispiel eines Dreikomponentensystems, da natürlich die Anwesenheit des *Karbonates* praktisch nicht ausgeschlossen werden kann. Die Salzschmelzen mit konstanter Temperatur würden im wesentlichen nur zum Aichen von Thermometern zu gebrauchen sein, sonst ist der Ostwaldsche Thermostat ein geeigneteres Mittel, konstante Temperaturen zu erzielen. Als *Normaltemperatur* schlagen Richards und Churchill aus Zweckmäßigkeitsgründen statt der bisher üblichen von 18° die Temperatur von 20° C vor. *R.*

L. Marchis. Die dauernden Änderungen des Glases und die Verschiebung des Nullpunktes bei Thermometern [1]. — Die Temperaturmessung mittels der Quecksilberthermometer zeigt ernste Schwierigkeiten wegen der Erscheinung, welche man unter dem Namen der *Nullpunktsverschiebung* kennt. Die Eigenschaft, daß ein gegebenes Volumen nach Erwärmung auf eine höhere Temperatur nicht wieder auf das Anfangsvolumen zurückkehrt, eine Art *Hysteresis der Wärmeausdehnung*, zeigt übrigens nicht nur das *Glas* allein. Sie ist auch bei *Metalllegierungen*, z. B. dem *Messing*, den *Stahlsorten* und ferner beim *Zink* beobachtet worden. Die *Ausdehnungshysteresis des Glases* kann man nach einer sehr empfindlichen Methode, der thermometrischen, untersuchen. Man bringt hierzu ein genau kalibriertes Thermometer von einer Anfangstemperatur auf eine höhere und dann wieder zur Anfangstemperatur zurück, und beobachtet die verschiedenen Einstellungen bei der letzteren. Ein Glasvolumen stellt ein System dar, welches von der Veränderlichen v (Volumen) und mindestens einer zweiten Veränderlichen T (Temperatur) abhängt und dauernde Änderungen erleiden kann. Die theoretische Untersuchung solcher Systeme ist von Duhem [2]) gegeben worden. Marchis gibt als Folgerungen für die Hysteresiserscheinungen des Glases folgende Leitsätze: Wenn man eine Glasmasse zwischen zwei Grenztemperaturen schwanken läßt, so verfolgt der darstellende Punkt in der v, T-Ebene eine aus aufsteigenden und absteigenden Linien gebildete Bahn, welche am Ende einer passenden Anzahl von Schwankungen mit einem geschlossenen Kreisprozesse zusammenfällt, dessen Spitzen auf den Ordinaten dieser beiden Grenztemperaturen liegen. Dabei steigt der Nullpunkt eines aus dem untersuchten Glase gemachten Thermometers beständig während der Schwankungen. Die darstellenden Punkte nähern sich dem Grenznullpunkte

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 1—26. — [2]) Daselbst 28, 545.

unendlich nahe an und zwar werden die aufeinanderfolgenden Erhöhungen des Nullpunktes bei den verschiedenen Schwankungen schließlich unendlich klein. Die experimentelle Nachprüfung dieser Sätze ergab ferner, daß der bei oberer schwankender Temperatur ausgeführte Versuch eine größere Nullpunktsverschiebung gibt, als man beobachtet bei einem Versuche bei oberer konstanter Temperatur. Die Versuche von Marchis sind unvereinbar mit der z. B. von Sydney Young ausgesprochenen Ansicht, daß die dauernde Änderung des Glases ausschließlich einer Umwandlung zuzuschreiben sei, deren Geschwindigkeit nur von der Temperatur und dem Glaszustande abhängen soll. Sie sind dagegen sehr gut vereinbar mit der Annahme von Brillouin, Tomlinson und Cantone, welche die dauernden Änderungen des Glases ausschließlich den unvermeidlichen Schwankungen der Temperatur zuschreiben. Die Versuche genügen indessen nicht, um die Annahme zu widerlegen, daß diese beiden Ursachen zugleich herangezogen werden müssen, um die dauernden Änderungen der Thermometer zu erklären. Da aber jedenfalls die einfachere Theorie, welche jeden direkten Einfluß der Erhitzungsdauer verwirft und nur die kleinen Temperaturschwankungen zur Erklärung heranzieht, genügt, um von allen Einzelheiten der Erfahrung Rechenschaft zu geben, so schlägt Marchis vor, diese zunächst als gültig anzunehmen. *R.*

J. C. Christensen. Reparatur Beckmannscher Thermometer[1]. — Um Beckmannsche Thermometer, deren äußere Röhre zerbrochen ist, zu reparieren, umhüllt Verfasser die innere Thermometerröhre mit mehreren Lagen Asbest, die durch einen dünnen Draht zusammengehalten werden, schiebt über die innere Röhre ein passendes Stück Jenaer Glas und verschmilzt dasselbe in einer kleinen Gebläseflamme mit dem gerade abgeschnittenen Rest der Thermometerhülle. Nach dem Abkühlen wird der Draht durch Säure zerstört, der Asbest aus dem Rohre herausgespült und letzteres mit Alkohol und Äther getrocknet. *B.*

H. C. Callendar. Bemerkungen über Temperaturmessungen mit Platinwiderständen[2]. — Nach Ansicht Callendars sind die Temperaturmessungen auf Grund der *Widerstandsänderungen von Metalldrähten* (besonders Platin) bedeutend zuverlässiger als die Angaben von Thermoelementen. Er diskutiert genau die etwa zu berücksichtigenden Fehlerquellen und ihren Einfluß auf die Meßresultate und bespricht kritisch nahezu vollständig die bisher an-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1176. — [2]) Phil. Mag. [5] 47, 191—222.

gegebenen Methoden und Messungen, sowie die daraus abgeleiteten Interpolationsformeln. Durch Verlängerung der experimentell bestimmten Widerstandskurven bis zum Verschwinden des Widerstandes wird keineswegs, wie oft angenommen wird, bei allen Metallen der absolute Nullpunkt der Temperaturskala erreicht. Bei Platin schwanken die Werte zwischen — 257,7 und — 240,2°. Niedrigere Temperaturen ergeben sich bei Gold (— 264,2°), Zinn (— 261,3°), Cadmium (— 275,7°) u. s. w., sonst liegen sie meist höher (— 223,2° für Kupfer, — 223,7° für Eisen). Ob diese Extrapolierungen zulässig sind, oder ob die Kurven in jenen niedrigen Gebieten ihre Richtung ändern, muß allerdings dahingestellt bleiben und wäre wohl nur durch sehr schwierig auszuführende Messungen zu erweisen. *R.*

H. L. Callendar. Über eine praktische thermometrische Maßeinheit[1]. — Das *Wasserstoffthermometer* ist nach Callendars Ansicht nicht als *Normalthermometer* brauchbar, besonders wenn seine Angaben auf ein Quecksilberthermometer übertragen werden, da von Chappuis seine Unzuverlässigkeit bei Temperaturen oberhalb 200° neuerdings erwiesen ist. Die Gasthermometer wären freilich dadurch zu verbessern, daß man an Stelle der Thermometer mit konstantem Volumen solche mit konstantem Druck verwendet, wie Callendar eingehend begründet. Auch wäre es vorteilhaft, an Stelle der *Wasserstofffüllung Helium* zu wählen, weil dieses die Wände aus Glas oder Porzellan nicht bei höheren Temperaturen angreift, nicht durch Metalle hindurchdiffundiert und als einatomiges Gas nicht wie Wasserstoff einer Dissoziation unterworfen sein kann. Auch *Argon* wird von Callendar empfohlen. Er will später Thermometer mit beiden Gasen einer genauen Untersuchung unterziehen. Auch die *Thermoelemente* sind als Normalthermometer wenig geeignet. Weil die thermoelektrischen Kräfte bei niederen Temperaturen nur klein sind, ist ihre Meßgenauigkeit nur gering und bleibt um das Zehnfache hinter derjenigen der Widerstandsthermometer zurück. Auch ist die Abweichung von der Temperaturkurve der Gasthermometer hier eine unsymmetrische Funktion dritten Grades, während sie bei den Widerstandsthermometern durch eine symmetrische Parabel dargestellt wird. Als zweckmäßigste Grundlage für ein Normalthermometer empfiehlt Callendar darum die *Änderung des galvanischen Widerstandes der Metalle mit der Temperatur*, besonders des *Platins*. Geringe Unreinheiten der Metalle haben

[1]) Phil. Mag. [5] 48, 519—547.

verhältnismäßig nur wenig Einfluß und überdies ist derselbe leicht durch Bestimmung des Temperaturkoeffizienten zu eliminieren. Die Skala des *Platinthermometers* weicht von der thermodynamischen Skala nur um ein Zehntel der entsprechenden bei Eisen oder Nickel beobachteten Werte ab, so daß Platin trotz seines geringeren Temperaturkoeffizienten doch geeigneter erscheint, als die letzteren beiden Metalle. Callendar schlägt darum vor, eine neue „British Association Scale" einzuführen, deren Einheit ein Hunderstel der Änderung sein würde, die der Widerstand des Platins zwischen 0 und 100° erleidet. Mit der thermodynamischen Skala wäre diese neue Skala verbunden durch die Beziehung: $t - t_p = d(0{,}01\,t - 1)\,0{,}01\,t$, wo d eine Konstante des Apparates darstellt, die durch Messung einer dritten Normaltemperatur zu erhalten wäre. Als *Normaltemperaturen* schlägt Callendar die folgenden von ihm bestimmten Schmelzpunkte vor: *Zinn* 231,9°, *Wismut* 269,2°, *Cadmium* 320,7, *Blei* 327,7, *Zink* 419,0, *Antimon* 629,5, *Aluminium* 654,5 und die Siedepunkte: *Anilin* 184,1, *Naphtalin* 218,0, *Benzophenon* 305,8, *Quecksilber* 356,7, *Schwefel* 444,5, *Cadmium* 756, *Zink* 916. Es wäre zweckmäßig, nicht ein einziges Instrument für alle Temperaturen zu benutzen, sondern für jedes Temperaturintervall ein besonderes, da die Isoliermaterialien nicht allen Anforderungen genügen. Bis 500° ist hierzu Glas brauchbar, bis 1000° Porzellan und Glimmer, für noch höhere Temperatur nur Quarzröhren. Alle anderen Materialien (auch Glimmer) quellen jenseits 1100° auf, strecken den Meßdraht und verändern den Ausdehnungskoeffizienten desselben. Bis 1000° sind die hieraus folgenden Korrekturen zu vernachlässigen, oberhalb 1000° müssen sie in Rechnung gesetzt werden. *R.*

F. Berkenbusch. Zur Messung von Flammentemperaturen durch Thermoelemente, insbesondere über die Temperatur der Bunsenflamme[1]). — Die beiden neuen, auf Anregung von Nernst ausgeführten Methoden zur Messung von *Flammentemperaturen* vermeiden einen Fehler, welcher allen früheren Bestimmungen durch *Thermoelemente* anhaftet und welcher darin besteht, daß die Temperatur der in die Flamme getauchten heißen Lötstelle durch Ableitung und Ausstrahlung der Wärme eine starke Differenz zwischen Flammentemperatur und Lötstellentemperatur zur Folge hat. Die erste der beiden Methoden bestand darin, die *Erhitzungsgeschwindigkeit* des Elementes in der Flamme zu

[1]) Ann. Phys. 67, 649—667.

messen. Während nämlich das Element auf seine Einstellungstemperatur steigt, ist stets die Geschwindigkeit der Wärmezufuhr gleich der Wärmekapazität des Elementes multipliziert mit der Summe der wirklichen Erhitzungsgeschwindigkeit und der Abkühlungsgeschwindigkeit, welche der Wärmeverlust des Elementes durch Ableitung und Ausstrahlung für sich allein hervorrufen würde. Die Summe der bis zur Einstellungstemperatur fortlaufend experimentell bestimmten Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten, d. h. die Geschwindigkeit der Wärmezufuhr als Funktion der Flammentemperatur ist dann bekannt. Wird durch graphische Extrapolierung die Temperatur bestimmt, für die der Wärmefluß aus der Flamme zum Element 0 sein würde, so erhält man die Flammentemperatur. Das Auftreten von *Konvektionsströmen* in der Flamme machte indessen eine genaue Bestimmung der Wärmeverluste in der Flamme unmöglich. Die zweite, besser brauchbare Methode beruht darauf, das Element in der Flamme elektrisch zu erhitzen und so die Wärmeabstrahlung zu kompensieren. Es wurde die Wirkung der künstlichen Erwärmung untersucht für sich allein im Vakuum und in der Flamme. Die Temperatur der Lötstelle, für die in der Flamme und im Vakuum die künstliche Wärmezufuhr dieselbe ist, ist diejenige, bei der letztere den ganzen Wärmeverlust deckt, bei der also der Lötstelle weder Wärme zugeführt noch entzogen wird, d. h. die Temperatur der Flamme selbst. Für eine Reihe von Punkten im Inneren der *Bunsenflamme* stellte Berkenbusch die Temperatur in Übereinstimmung mit den Messungen von Waggener zu 1570 bis 1830° fest. Die Maximaltemperatur 1830° steht in gutem Einklange mit der thermochemisch berechneten Temperatur der Bunsenflamme (1820°). Der Verlauf der Untersuchungen brachte ferner eine Reihe von Experimenten über *Wärmeleitung in sehr verdünnten Gasen*, deren Ergebnisse ihren Grundzügen nach mit den Smoluchowskischen Versuchen (Dieser JB., S. 17) im Einklange sind. *R.*

A. Ladenburg und C. Krügel. Über die Messung tiefer Temperaturen[1]. — Verfasser benutzten zu ihren Bestimmungen ein Thermoelement nach dem Vorschlag von Wroblewski, welches sie, da ihnen die Aichung nach zwei Punkten, wie sie Holborn und Wien bei ihren Versuchen ausgeführt hatten, nicht genügend erschien, in der Art aichten, daß sie mit Hilfe des Wasserstoffthermometers drei Punkte des Instrumentes bestimmten, mit Hilfe derselben die Koeffizienten einer kubischen Gleichung be-

[1] Ber. 32, 1818—1822.

rechneten und die Richtigkeit dieser Gleichung an der Bestimmung eines vierten Punktes kontrollierten, wobei ihnen eine Genauigkeit von 1 bis 2° genügend erschien. Es ist jedoch notwendig, jedesmal vor dem Gebrauche die Richtigkeit des Instrumentes nachzuprüfen. Zur Bestimmung wurde benutzt der Siedepunkt der flüssigen Luft = — 187° entsprechend 7,48 Millivolt, der Siedepunkt des Äthylens = —102,65°, entsprechend 4,66 Millivolt und der Sublimationspunkt fester Kohlensäure und Alkohol = — 78,6°, entsprechend 3,6 Millivolt. Daraus ergibt sich $t = -24{,}948\,x^{-} + 1{,}6744\,x^{-2} - 0{,}2248\,x^{-3}$, worin t die Temperatur und x^{-} die Millivolt bedeuten. Als vierter Punkt wurde der Schmelzpunkt des reinen Äthers gewählt, für welchen das Wasserstoffthermometer die Zahl —112,6 angibt, während nach der Gleichung sich —113,6° berechnet. Mit Hilfe dieser Methode haben Verfasser eine Reihe Siede- und Schmelzpunkte von Gasen und niedrig siedenden Flüssigkeiten bestimmt. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. *B.*

C. W. Waidner und F. Mallory. Vergleichung eines Rowlandschen Quecksilberthermometes mit einem Platinthermometer von Callendar-Griffiths und eines Platinthermometers mit einem vom Bureau International geaichten Tonnelot-Thermometer. Reduktion des Rowlandschen Wertes für das mechanische Wärmeäquivalent auf die Pariser Stickstoffskala [1]). — Der Grund für die bisher stets gefundenen Abweichungen zwischen den Bestimmungen des *mechanischen Wärmeäquivalentes* auf mechanischem und elektrischem Wege scheint nicht in der Anwendung verschiedener Temperaturskalen, sondern in der Ungenauigkeit der für die *elektromotorische Kraft* des Clark-Elementes den elektrischen Messungen unterliegenden Werte gesucht werden zu müssen. Die Berechnungen von Griffiths beruhen auf dem von Glazebrook und Skinner für das Clark-Element gegebenen Werte $c_{15} = 1{,}4342$ Volt. Er erhält so: $4{,}198 . 10^7$, während Rowland $4{,}189 . 10^7$ findet. Wird aber in Griffiths Rechnungen der neuerdings von Kahle für das Clark-Element festgestellte Wert $c_{15} = 1{,}4325$ Volt eingesetzt, so geben sie $4{,}190 . 10^7$ in vorzüglicher Übereinstimmung mit Rowlands Zahl. Wird letztere vom Luftthermometer auf die Stickstoffskala reduziert, so geht sie in $4{,}187 . 10^7$ über. *R.*

O. Wiedeburg. Wärmestoff, Energie, Entropie [2]). — Es wird versucht, eine Ableitung der Formeln, welche die Umwandlung

---

[1]) Phil. Mag. [5] 48, 1—45; Phys. Rev. 8, 193—236. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 27—50.

von Arbeit in Wärme und umgekehrt ausdrücken, zu geben, ohne die alte Annahme einer bestimmten und unveränderlichen Wärmemenge, die man sich auch als einen Wärmestoff vorstellen kann, aufgeben zu müssen. Der Verfasser glaubt, daß der Entropiebegriff dem thermischen Quantitätsbegriff weichen müsse. Die Annahme der Entstehung von Wärme aus Arbeit und umgekehrt läßt sich vermeiden, wenn man annimmt, daß die Wirkung einer Wärmezufuhr nicht immer in einer Temperaturerhöhung besteht, und daß die Ursache einer Temperaturänderung nicht immer eine Wärmezufuhr zu sein braucht. Den Vorteil seiner Auffassungsweise erblickt Verfasser darin, daß dabei für die Wärme dasselbe Erkaltungsgesetz gelte, wie z. B. für die Elektrizitätsmengen, und daß die Behandlung der allein realen, nicht umkehrbaren Vorgänge dadurch erleichtert wird. *Bdl.*

W. Marcet. Kalorimetrie des Menschen. Beschreibung eines neuen Kalorimeters[1]. — Von besonderem Interesse ist die *Wärmeausstrahlung des Menschen.* Während nämlich sonst ganz allgemein jede Wärmeausstrahlung eine Erniedrigung der Temperatur nach sich zieht, machen zwei Systeme, die Sonne und der Mensch, hiervon eine Ausnahme. Die Temperatur des Menschen ist stets die gleiche (37° C), unabhängig von der Ausstrahlung und der Temperatur der Umgebung. Eine 60 kg schwere Person hat bei 37° einen Wärmeinhalt von 1 776 000 Kal., wenn die spezifische Wärme zu 0,8 im Durchschnitt angenommen wird. Nach Ranke werden in Gestalt von Nahrung täglich etwa 2 307 700 Kal. aufgenommen, was einem stündlichen Umsatz von 96 150 Kal. entspricht. Marcet bestimmte die stündliche Ausstrahlung im Durchschnitt von 92 Versuchen zu 102 260 Kal. Die Emission von 100 000 Kal. in der Stunde ist gegenüber dem Gesamtwärmevorrat von 1 800 000 Kal. so klein, daß die Konstanz der Körpertemperatur wohl erklärlich wird. Marcet gibt eine ausführliche Zusammenstellung der bisher konstruierten Apparate, um die Wärmeausstrahlung des Menschen zu bestimmen und beschreibt einen neuen Apparat, welcher sich im Prinzip von allen früheren dadurch unterscheidet, daß bei ihm die Anfangstemperatur konstant erhalten bleibt. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einer mit wärmeisolierender Hülle umgebenen Kupferkammer, in der eine Person sitzen kann. Ein Luftstrom von bestimmter Temperatur wird eingeleitet und gibt beim Austritt die mitgenommene Wärme an ein Eiskalorimeter ab. Korrekturen für

[1]) Arch. sc. phys. [4] 8, 217—234.

die Wärmekapazität des Apparates selbst, sowie für die Arbeitsleistung der darin umlaufenden Ventilationsflügel mußten berücksichtigt werden. Zur Prüfung des Apparates wurde in demselben ein Wasserstoffquantum verbrannt. Die ermittelte Verbrennungswärme betrug 34428 kal. pro 1 g H_2, während Favre und Silbermann 34462 kal. fanden. *R.*

A. A. Noyes. Die thermodynamischen Ausdrücke für die Lösungs- und Dissoziationswärme von Elektrolyten [1]). — Die Beziehung zwischen *Lösungswärme* und *Löslichkeitsänderung* mit der Temperatur bei dissoziierten Substanzen ist zuerst von van 't Hoff [2]) durch eine Formel ausgedrückt worden. Von van Laar [3]) ist die Richtigkeit dieses Ausdrucks bestritten und eine Verbesserung desselben vorgeschlagen worden. Noyes klärt diese Meinungsverschiedenheit nunmehr dahin auf, daß die von ihm betrachtete Lösungswärme die *ganze* oder *integrale Lösungswärme*, oder auch die *Lösungswärme* bis zur Sättigung darstellt, die von van Laar betrachtete aber die *letzte*, *fiktive* oder *theoretische Lösungswärme* ist. Von Deventer und van de Stadt [4]) ist aber bewiesen worden, daß die Größe *L*, welche sich in der van 't Hoffschen Gleichung befindet, die ganze und nicht (van Laars Ansichten entsprechend) die *letzte* Lösungswärme ist. Die von van Laar versuchte Zurückweisung der Noyesschen Einwände ist also nicht stichhaltig, ebensowenig wie sein Einwand gegen die van 't Hoffsche Formel. Noyes hält daher die letztere, sowie die von ihm selbst gegebene Ableitung derselben für den richtigen Ausdruck der Lösungswärme von *Elektrolyten*. Die Formel gilt freilich nur für schwer lösliche oder wenig lösliche Substanzen, denn bei ihrer Ableitung ist angenommen worden, daß der osmotische Druck noch den Gasgesetzen folgt. Noyes gibt bei dieser Gelegenheit noch einen neuen verbesserten Ausdruck für die *Dissoziationswärme Q* der *Elektrolyte*:

$$\frac{Q}{R T^2} = \frac{n-1}{\nu-1} \frac{d \log K}{d T},$$

wo *K* die Konstante des empirischen Verdünnungsgesetzes, in dem der Exponent ν vorkommt, *n* die Anzahl der Ionen bedeutet, in welche sich das Molekül des Elektrolyten spaltet. Diese Gleichung ist gültig in allen Fällen, wo es sich um Elektrolyte handelt, welche dem theoretischen Verdünnungsgesetz nicht gehorchen. *R.*

---

1) Zeitschr. physik. Chem. 28, 431—438. — 2) Daselbst 17, 147. — 3) Daselbst 17, 546; 25, 82; JB. f. 1895, S. 216; f. 1898, S. 228. — 4) Zeitschr. physik. Chem. 9, 43.

J. J. van Laar. Nochmals die Lösungswärme. Letztes Wort zur Erwiderung des Aufsatzes von Herrn Noyes[1]). — van Laar wendet sich gegen die Einwände, die Noyes gegen seine Entwickelungen betreffend die van 't Hoffsche Formel für die *Lösungswärme* erhoben hatte (vergl. das vorstehende Referat). van Laar behauptet im Gegensatze zu Noyes, daß die einzig richtige, in die Beziehung zwischen Lösungswärme und Löslichkeit eintretende Lösungswärme, die theoretische (letzte oder fiktive) Lösungswärme sei, wie schon van Deventer[2]) nachgewiesen habe. Gerade van Deventer, den auch Noyes zitiert, habe gezeigt, daß man nur dann richtige Resultate erhält, wenn man nicht die gewöhnliche praktische, sogenannte integrale Lösungswärme benutzt, sondern die theoretische (letzte, fiktive). Daß aber nicht die integrale Lösungswärme, sondern nur diejenige bei einer speziellen Konzentration (hier der Sättigungskonzentration) in Frage komme, ist nach van Laar selbstverständlich und geht aus den thermodynamischen Beziehungen gleich hervor. Darin gerade liege der Fehler von Noyes, daß er die integrale und nicht die theoretische Lösungswärme benutzt, und aus demselben Grunde sei auch die van t' Hoffsche Formel fehlerhaft. *R.*

W. Vaubel. Neutralisationswärme und elektrolytische Dissoziation[3]). — Ausgehend von der Gleichheit der *Wärmetönung bei der Neutralisation starker Basen durch starke Säuren* glaubt Vaubel die Frage, „worin eigentlich die *elektrolytische Dissoziation* besteht", vollkommen gelöst zu haben. Dazu bedurfte er jedoch noch einer weiteren Hypothese und zwar erstens der Annahme eines vollständigen hydrolytischen Zerfalles aller Salze bei der Auflösung, zweitens einer gänzlich willkürlichen Voraussetzung über die Konstitution des Wassers. Zahlreiche unterlaufende Irrtümer und unrichtige Deutungen bekannter Tatsachen lassen die Schlußfolgerungen Vaubels als nicht genügend begründet erscheinen, so daß von einer Referierung derselben Abstand genommen werden kann. *R.*

Lichtbrechung und Drehung.

B. V. Hill. Über künstliche Doppelbrechung in Flüssigkeiten[4]). — Zuerst wurde von Maxwell 1874 bemerkt, daß *Canadabalsam* beim Umrühren doppelbrechend wird. Weitere

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 159—161. — [2]) Daselbst 9, 43. — [3]) Chemikerzeit. 23, 764—765. — [4]) Phil. Mag. [5] 48, 485—498.

Versuche über die *Doppelbrechung in Flüssigkeiten* wurden seither angestellt von Kundt, de Metz, Umlauf und Almy. Hill nahm die von letzterem angegebene Versuchsanordnung wieder auf, nach welcher eine *Gelatinelösung* zwischen zwei konzentrischen Metallcylindern eingeschlossen wurde, von denen der innere um seine Achse rotierte. Das durch Landolt sche Strahlenfilter aus dem Sonnenlichte isolierte homogene rote Licht ging durch die ganze Schicht der Gelatine parallel zu den Cylinderachsen hindurch und wurde mittels eines Halbschattenapparates analysiert. Bei *Gelatinelösungen* ergab sich zunächst eine direkte Proportionalität zwischen der Doppelbrechung und der Konzentration, die übrigens auch für die elastischen Eigenschaften festgestellt ist. Mit steigender Rotationsgeschwindigkeit des inneren Cylinders nimmt die Doppelbrechung bis zu einem Maximum zu, vermindert sich darauf und wechselt sogar das Zeichen. In höheren Temperaturen ist die Doppelbrechung geringer, und zwar kommt es weniger auf die Temperatur des Versuches selbst an, wie darauf, bis zu welcher Temperatur die Gelatinelösung nach der heißen Zubereitung abgekühlt worden war. Auch das Alter der Lösung ist von Einfluß. Die zuerst klare Lösung wird später trübe und zeigt stärkere Doppelbrechung. Die Herstellungsart ist gleichfalls zu berücksichtigen. Durch mehrfaches Erhitzen und Abkühlen der Lösung nimmt deren Doppelbrechung zu. Eine Lösung von *Natriumhyposulfit* war gleich nach der Herstellung nicht doppelbrechend; sie wurde dies aber im Laufe der Zeit unter gleichzeitiger Trübung und Schwarzfärbung. Etwa suspendierte Luftteilchen oder feste Bestandteile waren sicher nicht der Grund, es schien vielmehr, daß die Nickelcylinder unter Bildung von Schwefelnickel angegriffen waren, und daß letzteres sich in colloidaler Lösung befand. *Rohrzuckerlösungen* waren nicht doppelbrechend. Hill kommt auf Grund der mitgeteilten Beobachtungen zu dem Schluß, daß die *Gelatine* nicht Lösungen im wahren Sinne bildet, sondern daß letztere den Charakter fester Körper haben. Hieraus erklärt sich auch die Doppelbrechung, die der gleichen Erscheinung bei gepreßtem Glase an die Seite zu stellen wäre. Die Zunahme bis zu einem Maximum bei steigender Rotationsgeschwindigkeit des inneren Cylinders wäre wohl so zu erklären, daß bei dem Maximum die Elastizitätsgrenze überschritten wird und Brüche in der Masse eintreten. Bei 33° verschwindet die Doppelbrechung. Diese Temperatur ist gerade der Schmelzpunkt der Gelatine, und das unterstützt die angeführte Hypothese kräftig. *R.*

W. Spring. Praktische Herstellung einer optisch leeren Flüssigkeit [1]). — Die bekannte Erscheinung, daß die *Lichtstrahlen* in stauberfüllter Luft sichtbar werden und eine *seitliche Diffraktion* erfahren, tritt auch in *Flüssigkeiten* ein, wenn dieselben *suspendierte feste Teilchen* enthalten. Lallemand [2]) hatte nun diese Diffraktion auch in sehr sorgfältig durch Destillation gereinigten Flüssigkeiten beobachtet und glaubte daher, sie nicht auf suspendierte Staubteilchen zurückführen zu sollen, sondern darauf, daß die Flüssigkeitsmoleküle unter der Einwirkung des Lichtes *Eigenschwingungen* ausführen, die sich auch in seitlicher Richtung fortpflanzen. Soret [3]) trat dieser Hypothese entgegen und wies nach, daß auch in sehr gut gereinigtem Wasser noch feste Teilchen suspendiert sind, und daß durch fortgesetzte Reinigung der Effekt schwächer wird, also mit den Verunreinigungen in Zusammenhang gebracht werden muß. Die Diffraktion gänzlich zu beseitigen, war bisher jedoch noch niemals gelungen und auch Spring konnte dies nicht erreichen, solange er sich auf die gewöhnlichen Reinigungsmethoden (*Destillation* und *Filtration*) beschränkte. Beim *Wasserleitungswasser* trat sogar nach der Destillation eine Vermehrung des Effektes ein. Als geeignet erwies sich jedoch die Methode, die Flüssigkeiten (Wasser, Alkohole, Kohlenwasserstoffe und deren Halogenderivate) der Einwirkung eines schwachen *galvanischen Stromes* von etwa 16 Volt Spannung zu unterwerfen. Wenn z. B. *Kieselsäure* im Wasser aufgelöst war, so wurde nach neun Stunden das gesamte SiO_2 an der Kathode angesammelt, die Flüssigkeit an der Anode war optisch nahezu vollkommen leer. Dasselbe fand statt in Lösungen von colloidalem *Eisenhydroxyd, Zinkhydroxyd und Cadmiumhydroxyd.* Ein zweites Verfahren bestand darin, daß colloidale Stoffe bei ihrer Koagulierung die suspendierten festen Teilchen gewissermaßen einhüllen und mit sich niederschlagen. So wurde ein vollständig optisch leeres Wasser erhalten, wenn colloidale *Kieselsäure* durch Zusatz von *Calciumhydroxyd* als *Calciumsilikat* gefällt wurde. Dasselbe trat ein, wenn die *Hydrate* von *Aluminium, Zink und Cadmium* durch Zusatz von KOH zu den Chloriden in der Lösung gebildet wurden und sich allmählich absetzten. Sehr wesentlich ist aber die colloidale Natur des Niederschlages. Die kristallinischen Fällungen (Baryumsulfat, Calciumoxalat) reißen die suspendierten Teilchen nicht mit sich nieder. Unbedingt erforderlich ist ferner der gänz-

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 174—191; Chemikerzeit. 28, 375—377. — [2]) Compt. rend. 69, 189. — [3]) Daselbst, S. 1192.

liche Abschluß der Lösung von der Luft. Ohne dies kann niemals eine optisch leere Flüssigkeit hergestellt werden. Bei anderen Flüssigkeiten als Wasser war die vollständige optische Leere nicht zu erreichen, vermutlich weil infolge der größeren Zähigkeit das Absitzen der Fällung zu langsam vor sich ging. Spring konnte ferner feststellen, daß die Diffraktion durch kleine *Gasbläschen* bewirkt wird, die sich an den (vermutlich aus organischer Substanz bestehenden) suspendierten festen Teilchen bilden. Durch Verminderung des Außendruckes wurden die Bläschen größer und damit wurde auch die Diffraktion vermehrt. *R.*

W. Spring. Über die Diffusion des Lichtes in Lösungen [1]). — In der vorstehend referierten Abhandlung hat Spring ein Verfahren beschrieben, um aus dem *Wasser* alle suspendierten festen Teilchen zu entfernen und damit die *laterale Diffraktion* eines hindurchgehenden Lichtstrahles aufzuheben. Die von Lallemand aufgestellte Theorie, nach welcher die Diffraktion in einer *Verdichtung des Äthers* in der Nähe der Wassermoleküle begründet sein sollte, wird dadurch hinfällig, daß es Spring gelungen ist, völlig *optisch leeres Wasser* herzustellen. Es blieb indessen noch die Frage offen, ob nicht eine *Inhomogenität der Ätherdichte* in solchen Medien eintreten könnte, die verschiedene Molekülarten nebeneinander enthalten, z. B. in wässerigen Lösungen. Die Versuche stellte Spring so an, daß er Salzlösungen mit *Zinnhydroxyd* oder *Cadmiumhydroxyd* versetzte und in verschlossenen Gefäßen die Hydrate absitzen ließ. Die in der Flüssigkeit suspendierten Teilchen wurden dann, wie früher angegeben, eingehüllt und mit niedergeschlagen. War die Lösung dann optisch leer, so blieb ein hindurchgehender Lichtstrahl unsichtbar, andernfalls war der Lichtkegel wie in staubiger Luft zu sehen. Die Lösungen von Salzen der *Alkalien* und der *alkalischen Erden* waren durchweg optisch leer. Dasselbe gilt für die Lösungen der *Chloride, Chlorate, Sulfate* und *Nitrate* des *Zink*, *Cadmium*, *Mangan*, *Kobalt*, *Nickel*. Die Salze des *Aluminium*, *Chrom*, *Eisen*, *Kupfer*, *Quecksilber* und *Blei* jedoch ergaben keine leeren Lösungen. Erst wenn ein Überschuß von Säure hinzugefügt wurde, verschwand der Lichtkegel. Hieraus geht hervor, daß die *Hydrolyse* der Salze der Grund der Erscheinung war, was auch durch das stärkere Hervortreten des Lichtkegels in verdünnten $CuSO_4$-Lösungen gegenüber den konzentrierten bestätigt wurde. Das in Lösung befindliche *colloidale Hydroxyd* der betreffenden Metalle veranlaßte die

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 300—315.

optische Inhomogenität. Lösungen anderer *Colloide (Gelatine, Gummi arabicum, Dextrin, Seife, Alkalisilikate, Phenylenblau, Preußisch Blau)* waren niemals optisch leer. Es blieb noch zu entscheiden, ob der colloidale Zustand an sich, oder ob vielleicht die Größe der Moleküle der Grund der Inhomogenität war. Eine Lösung von Fuchsin in Alkohol war nun aber optisch ebenso leer wie Alkohol selbst, die wässerige Fuchsinlösung dagegen war deutlich inhomogen. Ein Grund, verschiedene Molekülgrößen in beiden Fällen anzunehmen, liegt aber nicht vor. Ebenso lag der Fall bei Lösungen von Gerbsäure in Essigsäure (homogen) und in reinem Wasser (inhomogen). Das Resultat der Versuche kann also dahin zusammengefaßt werden, daß die *chemisch homogenen* Lösungen (z. B. der Alkalisalze) auch *optisch homogen* sind und gewissermaßen eine gegenseitige Absorption von Lösungsmittel und gelöster Substanz darstellen. Die colloidalen Lösungen dagegen sind inhomogene Gemische verschiedenartiger Molekülgattungen, in deren Nähe der Äther andere Dichten aufweist. Die Elektrolyte sind meist optisch leer, die elektrischen Ladungen der Ionen scheinen also keine Elektrostriktion und keine dadurch bedingte Veränderung in der Ätherdichte zu veranlassen. *R.*

Rayleigh. Über Transparenz und Undurchsichtigkeit [1]. — Durch eine Reihe bekannter Versuche zeigt Rayleigh, daß die *Undurchsichtigkeit* eines Mediums erstens auf einer Absorption des Lichtes beruhen kann, und zweitens auf der *Dispersion* und daraus folgender *diffusen Reflexion.* *R.*

G. A. Hemsalech. Über die Spektra der oszillierenden Entladungen [2]. — Von Hemsalech ist früher [3] in Gemeinschaft mit A. Schuster nachgewiesen worden, daß durch Einschaltung einer *Selbstinduktion* in den äußeren Stromkreis einer Leydener Flasche im *Funkenspektrum* fast alle der Luft zugehörigen Linien verschwinden, und nur die Linien des Elektrodenmetalls übrig bleiben. Schuster wiederholte diese Messungen in etwas größerem Maßstabe. Der *oszillierende* Funken wurde erzeugt durch Einschaltung von drei Leydener Flaschen in den sekundären Kreis eines Ruhmkorffschen Induktoriums von 25 cm Funkenlänge. Die verwendeten Selbstinduktionen schwankten zwischen 0,000 12 bis 0,0038 Henry. Die Spektra der mit und ohne Selbstinduktion erhaltenen Funken wurden vermittelst des Lockyerschen Schirmes

[1] Pharm. J. 1899, S. 364. — [2] Compt. rend. 129, 285—288. — [3] Proc. Roy. Soc. 64, 331.

übereinander photographiert und dann mit der Teilmaschine ausgemessen. Die frühere Beobachtung, daß die *Linien der Metallelektroden* sehr rein auftreten, die *Linien des Luftspektrums* aber verschwinden, wurde durchaus bestätigt. Nur bei sehr langer Exposition wurde das Bandenspektrum des Stickstoffs sichtbar. Es liegt nahe, eine Erklärung hierfür in der *Herabsetzung der Funkentemperatur* zu suchen. Diese Anschauung wird besonders dadurch gestützt, daß in erster Reihe die sogenannten kurzen, den höheren Temperaturen entsprechenden Funken bei Vermehrung der Selbstinduktion verschwinden. Ein weiterer Beweis ist der, daß im Spektrum des oszillierenden Funkens Linien auftreten, die beim gewöhnlichen Funken fehlen, im Spektrum des Lichtbogens aber beobachtet werden. Durch Variation der Selbstinduktion war es möglich, kontinuierlich sämtliche Stufen der Temperatur zwischen dem oszillierenden und dem gewöhnlichen Funken zu durchlaufen. Hemsalech zeigte an den speziellen Beispielen des *Wismut*- und des *Wasserstoffspektrums*, wie die einzelnen Linien nacheinander auftreten resp. verschwinden. Beim Wasserstoffspektrum konnten durch Einschaltung von 0,0038 Henry Selbstinduktion Linien erhalten werden, die sonst nur bei Verwendung Geißlerscher Röhren auftreten. *R.*

P. Lewis. Über den Einfluß kleiner Beimengungen zu einem Gase auf dessen Spektrum [1]). — Es ist häufig beobachtet worden, daß unter gewissen Bedingungen geringe *Mengen fremder Substanz* in einem *Gase* das *Spektrum* desselben in unerwarteter Weise beeinflussen. Da über derartige Erscheinungen aber bisher noch wenig systematische Beobachtungen angestellt sind, unternahm es Lewis, den Einfluß einiger Substanzen zu prüfen, welche selten oder nie in Vakuumröhren fehlen, besonders also von *Quecksilberdampf*, *Wasserstoff*, *Sauerstoff* und *Wasserdampf*. Er untersuchte folgende Fälle: 1. das *Spektrum des Wasserstoffes*, sowohl des reinen Gases wie desselben, Spuren von Quecksilberdampf enthaltend, mit Sauerstoff und mit Wasserdampf gemischt; 2. das *Sauerstoffspektrum*, im reinen Zustande, wasserstoffhaltig und mit Spuren von Quecksilberdampf vermischt. Die Versuchsmethode bestand darin, zuerst ein möglichst reines Gasspektrum zu beobachten, namentlich rein in bezug auf diejenigen Substanzen, deren Einfluß festgestellt werden sollte. Es wurden sodann geringe Mengen fremder Substanzen eingeführt und die Beobachtungen wiederholt. Um Störungen durch Entwickelung oder Absorption

---

[1]) Ann. Phys. **69**, 398—425.

von Gasen seitens innerhalb der Röhren befindlicher Metallelektroden zu vermeiden, wurden äußere Elektroden angewandt, wie sie von Salet[1]) beschrieben sind. Die Resultate der Beobachtungen werden von Lewis in folgende Sätze zusammengefaßt: Minimale Quantitäten von Verunreinigungen in einem Gase können beträchtliche Veränderungen in seinem Spektrum verursachen, unabhängig davon, ob diese Verunreinigungen chemisch aktiv sind oder nicht. Die Zuführung sehr kleiner Mengen Quecksilberdampfes zu reinem Wasserstoff bewirkt das Auftreten der grünen Quecksilberlinie im Spektrum. Unter den bei Starks Versuchen herrschenden Bedingungen verschwand diese Linie erst bei Abkühlung des Quecksilberreservoirs unter — 20°. (Sättigungsdruck des Quecksilbers hierbei 0,000016 mm). Die Emission des mit Wasserstoff gemischten Quecksilberdampfes war annähernd proportional der Dichte des letzteren. Die gelbe und die blaue Quecksilberlinie erschienen erst über 10°. Geringe Mengen Quecksilberdampfes dem Wasserstoff zugesetzt, vermindern die Helligkeit des elementaren wie des zusammengesetzten Spektrums bedeutend. Unterhalb 6 mm Wasserstoffdruck scheinen die relativen Helligkeiten beider Spektren den relativen Dichten proportional zu sein. Bei höheren Wasserstoffdrucken ist die relative Helligkeit des Quecksilberspektrums größer. In Röhren mit äußeren Elektroden wurde bei Anlegung des Induktoriums die Emission des Wasserstoffes am stärksten bei 3 mm Druck gefunden, mit inneren Elektroden erst unterhalb 0,6 mm. Die Lage dieses Maximums scheint auch von der Gestalt der Röhre abhängig zu sein. Zuführung von geringen Mengen Sauerstoff zu Wasserstoff verändert die Intensität des Wasserstoffspektrums bedeutend. Bei Wasserstoffdrucken unter 1,5 mm nimmt sie zu, bei höheren Drucken nimmt sie ab. Bei wachsendem Sauerstoffgehalt wird das Maximum der Wasserstoffemission nach den niedrigen Drucken verschoben. Wasserdampf bewirkt dem Sauerstoff ganz analoge Veränderungen. Wahrscheinlich wird Wasserdampf gebildet, wenn Entladungen ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff durchsetzen. Das sogenannte „zusammengesetzte Spektrum" gehört tatsächlich dem Wasserstoff an und nicht irgendwelchen Verunreinigungen, wie öfters behauptet wurde. Eine sehr kleine Menge von Wasserstoff zu Sauerstoff hinzugefügt erregt sofort die Emission etwa vorhandenen Quecksilberdampfes. Der Grund dieser Erscheinung konnte nicht aufgeklärt werden. *R.*

[1]) Ann. chim. phys. 28, 20.

J. Wilsing. Einfluß des Druckes auf die Wellenlängen der Linien des Wasserstoffspektrums [1]). — Bereits früher [2]) hatte Wilsing darauf hingewiesen, daß die störende *Verbreiterung* und *Unschärfe* der *Wasserstofflinien* mit wachsendem Druck nur dann eintritt, wenn zugleich die *Temperatur* der Entladung zunimmt, und daß es deshalb möglich sein dürfte, noch bei beträchtlichen Drucken exakte Bestimmungen der Wellenlängen zu machen, wenn gleichzeitig durch Verminderung der Elektrodenentfernung dafür gesorgt wird, daß die Spannung niedrig genug bleibt. Wilsing konnte schon früher durch Messung von Spektrogrammen des *zweiten Wasserstoffspektrums* bei atmosphärischem Druck wahrscheinlich machen, daß in der Tat bei einzelnen Linien merkliche Verschiebungen vorkommen, jedoch ließ sich, da der Druckunterschied zu gering war, ein abschließendes Ergebnis nicht erzielen. Durch die nunmehr beschriebene neue Serie von Versuchen konnte jedoch für die Wasserstofflinie H_β eine sehr merkliche Verschiebung nach Rot mit Zunahme des Druckes sicher nachgewiesen werden. Mit Hilfe eines Spektrographen wurden auf derselben Platte Aufnahmen des Spektrums der Entladung zwischen *befeuchteten Kohlenelektroden* und des Spektrums einer *Wasserstoffröhre* gemacht. Die Breite des hellen, beiderseitig unscharf begrenzten Bandes H_β betrug mehr als 5 $\mu\mu$ Wellenlängenunterschied. Als mittlere Breite der Absorptionslinie ergab sich 0,8 $\mu\mu$. Diese Linie war bald nach Violett schärfer begrenzt, bald nach beiden Seiten ziemlich gleichmäßig verwaschen. Mit Rücksicht darauf, daß das Bild der Linie H_β wahrscheinlich durch Übereinanderlagerung der Strahlungen vieler Schichten entsteht, in welchem Druck und Temperatur beträchtlich verschieden sind, ist $+$ 0,11 $\mu\mu$ als mittlerer Betrag der Verschiebung der Wasserstofflinie H_β im Funkenspektrum gegen die entsprechende Linie im Röhrenspektrum unter den gegebenen Bedingungen zu betrachten. *R.*

E. van Aubel. Über die Brechungsexponenten der Metalle [3]). — *Die Brechungsexponenten der Metalle* sind nach verschiedenen Methoden bestimmt worden, die Resultate stimmen aber häufig wenig untereinander überein, weil die Messungen sehr schwierige sind. Dagegen zeigen die Brechungsexponenten der Metalle in verschiedenen Salzlösungen oder in Gestalt fester Salze eine ziemlich gute Übereinstimmung. Da nun die direkt bestimmten Refraktionsäquivalente von

[1]) Berl. Akad. Ber. 1899, S. 750—752. — [2]) Daselbst, Sitzber. vom 4. Mai 1899. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 565—566.

Diamant, *Wasserstoff* und *Sauerstoff* annähernd gleich den Werten sind, wie sie sich aus den organischen Verbindungen ergeben, war es von Interesse, auch die direkt gemessenen Brechungsexponenten der Metalle zu vergleichen mit den entsprechenden Zahlen, die sich aus den Refraktionsäquivalenten der Salzlösungen berechnen. Selbst wenn man aber den direkten Bestimmungen der Brechungsexponenten der Metalle keine große Genauigkeit beimißt, darf man doch aus der von van Aubel gegebenen Zusammenstellung der Zahlen schließen, daß die direkte Bestimmung Werte liefert, welche von denen ganz und gar verschieden sind, die auf Grund der Refraktionsäquivalente gefunden werden. Nach Kundt soll ferner das Produkt aus Brechungsexponent und elektrischer Leitfähigkeit eine Konstante sein. Die Messungen von Drude zeigen aber, daß dieses Produkt von Metall zu Metall sehr verschieden ist. Es ist für *Wismut* = 2, für *Zink* = 65. Ebensowenig gilt das Kundtsche Gesetz auch, wenn die aus den Refraktionsäquivalenten der Salzlösungen gefundenen Brechungsexponenten eingesetzt werden. *R.*

H. Becquerel. Über die anomale Dispersion des glühenden Natriumdampfes und über einige mit diesem Phänomen zusammenhängende Erscheinungen [1]). — Das Vorhandensein einer *anomalen Dispersion im Natriumlicht* ist schon von Kundt [2]) und von Winkelmann [3]) bemerkt worden. Beide Forscher haben indessen nur die Tatsache festgestellt und haben die Dispersion zwischen den Linien D_1 und D_2, sowie die Brechungsunterschiede in der Nähe dieser beiden Linien nicht näher untersucht. Becquerel studierte nunmehr genau die Kurven, welche infolge der anomalen Dispersion in der Nachbarschaft von D_1 und D_2 auftreten, indem das nicht abgelenkte und das beim Durchgang durch eine Natriumflamme abgelenkte Spektrum übereinander photographiert wurden. Die Kurven stellen zwei hyperbolische Zweige dar, die außerhalb der Linien D_1 und D_2 liegen und diese letzteren als Asymptoten haben. Die Kurvenäste zeigen eine bemerkenswerte Dissymmetrie, was darauf schließen läßt, daß sie durch Superposition zweier verschiedener Effekte zustande kommen, deren einer auf die Nachbarschaft von D_1, der andere auf diejenige von D_2 sich bezieht. Außerhalb von D_1 und D_2 addieren sich die beiden Effekte, zwischen D_1 und D_2 wirken sie sich entgegen, so daß sie sich für eine ganz bestimmte Wellenlänge sogar gerade aufheben.

[1]) Compt. rend. 128, 145—151. — [2]) Ann. Phys. 10, 321. — [3]) Daselbst 32, 439.

Becquerel stellte das Zusammenwirken beider Effekte durch eine Formel dar, die mit den Messungen gut im Einklange stand. Die Größe der Brechungsindizes im Gebiete der anomalen Dispersion wurde gleichfalls bestimmt. Für die Strahlen in nächster Nähe von D_1 und D_2 ergab sich n sogar kleiner als 1, d. h. die Lichtgeschwindigkeit war größer als im Vakuum. Es scheint, daß im Einklange mit der von Helmholtz und von Thomson aufgestellten Theorie der anomalen Dispersion der Grund hierfür in den Störungen liegt, welche die synchronen Bewegungen der Flammengase hervorrufen. Auch Kundt[1]) fand übrigens, daß Silber, Gold und Kupfer im metallischen Zustande kleinere Brechungsindizes besitzen als $n = 1$. Becquerel konnte ferner die von Voigt[2]) theoretisch vorhergesagte und auch experimentell nachgewiesene Erscheinung bestätigen, daß eine Natriumflamme im magnetischen Felde beim Durchgange eines polarisierten Lichtbündels senkrecht zum magnetischen Felde eine ähnliche *Doppelbrechung* zeigen muß wie eine Kristallplatte. Becquerel erklärt diese Tatsache aus einer Übereinanderlagerung des Zeemanschen *Phänomens* und der *anomalen Dispersion des Natriumdampfes.* *R.*

W. Hallwachs. Über ein Doppeltrogrefraktometer und Untersuchungen mit demselben an Lösungen von Bromcadmium, Zucker, Di- und Trichloressigsäure, sowie deren Kaliumsalzen[3]). — Hallwachs diskutiert zunächst die Theorie des Umdrehverfahrens bei der *Differentialmethode* mit streifender Inzidenz, und zwar unter Berücksichtigung der Winkelfehler des Troges und der Abweichung der Platten vom Planparallelismus. Die letztere Ungenauigkeit kann vollkommen eliminiert werden, wenn der Trog in zwei um 180° gegeneinander gedrehten Lagen benutzt wird. Die ersteren sind durch Rechnung zu berücksichtigen oder dadurch, daß man die beiden Flüssigkeiten vertauscht. Die dann erreichte *Genauigkeit* des Apparates wurde experimentell festgestellt. Die Brechungsdifferenzen ließen sich bis auf 1,5 Einheiten der sechsten Dezimale bestimmen. Die untere Grenze der erreichbaren Differenz $n - n_0$ ist etwa $3 . 10^{-4}$, wobei man noch über 1 Proz. Genauigkeit hat. Die Temperatureinflüsse sind nicht zu vermeiden, doch gibt Hallwachs die erforderlichen Korrektionen besonders an. Auf Grund der von ihm selbst angestellten Messungen an Lösungen von *Bromcadmium*, *Rohrzucker*,

[1]) J. de phys. [2] 6, 256. — [2]) Gött. Nachr. 26. Nov. 1898. — [3]) Ann. Phys. 68, 1—45.

Di- und Trichloressigsäure, sowie deren *Kaliumsalzen* und durch Hinzuziehung der von anderen Autoren erhaltenen Resultate glaubt Hallwachs die Frage nach der Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Konzentration, insbesondere nach dem Einfluß der Dissoziation, dahin beantworten zu können, daß ein solcher Einfluß von sicher deutbarer Größe im allgemeinen nicht vorhanden ist, daß etwa bestehende Änderungen zu klein sind, um sicher gedeutet zu werden. Die Zunahme der Brechungsdifferenz mit wachsender Verdünnung findet im allgemeinen eine Erklärung durch den Gang der Dichte. Daß der Wasserstoff wahrscheinlich hiervon eine Ausnahme bildet, worauf schon le Blanc geschlossen hat, wurde bestätigt. Über die Größe des Einflusses läßt sich aber nichts aussagen, da der sich überlagernde Konzentrationseinfluß von derselben Größenordnung ist. Der bei Bromcadmium von le Blanc und Rohland[1]) gefundene große Einfluß der Dissoziation, der einzige Fall, in dem der Konzentrationseinfluß gegenüber dem anderen verschwindet und der somit einen einwandsfreien Schluß gestattet hätte, beruht auf einem Irrtum. *R.*

C. Bender. Brechungsexponenten reinen Wassers und normaler Salzlösung. I. Abhandlung. Brechungsexponenten für H_α, H_β, H_γ bei reinem Wasser[2]). — Die Abhandlung bildet eine Vervollständigung und Erweiterung der bereits früher von Bender[3]) veröffentlichten Untersuchungen. Er hatte dort die *optischen Brechungsexponenten von normalen Salzlösungen* bestimmt und gefunden, daß dieselben sich durch Einführung gewisser *Moduln* berechnen lassen. Da ihm aber damals eine genaue Regulierung der Temperatur nicht möglich war, sind die früher angegebenen Modulwerte durch die Temperaturfehler stark beeinflußt. Als notwendige Grundlage für die definitive und allgemeine Feststellung der *Modulwerte* mußte daher die Bestimmung der *Temperaturkoeffizienten* unternommen werden. Als derjenige Apparat, welcher am besten gestattet innerhalb weiter Grenzen der Temperatur Beobachtungen anzustellen, wurde das Pulfrichsche *Refraktometer* gewählt. Zum genaueren Studium des Apparates untersuchte Bender zunächst die Brechungsexponenten der Linien H_α, H_β, H_γ für *Wasser*. Er fand, daß die Abhängigkeit von der Temperatur hier gut durch eine quadratische Funktion wiedergegeben werden kann. Auch *lufthaltiges* Wasser wurde unter-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **19**, 261; JB. f. 1896, S. 75. — [2]) Ann. Phys. **68**, 343—349. — [3]) Daselbst **39**, 89; JB. f. 1890, S. 385.

sucht, um einen etwaigen Einfluß des Luftgehaltes aufzufinden. Ein solcher machte sich jedoch innerhalb der Fehlergrenzen nicht bemerkbar. *R.*

C. Bender. Brechungsexponenten reinen Wassers und normaler Salzlösungen [1]). — Im Anschluß an die vorstehend referierte Untersuchung über die *Brechungsexponenten des Wassers* für H_α, H_β, H_γ bei 10 bis 40°, teilt Bender nunmehr die Resultate seiner Messungen bei höheren Temperaturen (40 bis 75°) mit. Da die gleichmäßige Erwärmung des Apparates hier schon erhebliche Schwierigkeiten verursacht, indem die ungleich warmen Teile zu Schlierenbildung in der Flüssigkeit, und daher zu Unschärfe der Einstellung führen, kann hier eine größere Genauigkeit als eine Einheit der vierten Dezimale nicht erreicht werden. *R.*

D. Macaluso und O. M. Corbino. Einfluß einiger Metalldämpfe im Magnetfelde auf durchgehende Lichtstrahlen [2]). — In einer früheren Arbeit hatten Macaluso und Corbino [3]) über die Erscheinungen berichtet, welche eintreten, wenn durch glühende Dämpfe von *Natrium* oder *Lithium* im *Magnetfelde linear polarisiertes Licht* in Richtung der Kraftlinien hindurchtritt. Das Absorptionsspektrum wies dann eigentümliche dunkle Linien und Banden auf, welche bei Drehung des Analysators und bei Umkehrung des Magnetfeldes ihre Lage änderten. Die ursprüngliche Polarisationsebene scheint dabei eine Drehung zu erfahren und außerdem tritt in der Nähe der Streifen deutliche *Zirkularpolarisation* auf. Bei einer neuen Versuchsreihe wurde von vornherein *zirkularpolarisiertes Licht* benutzt. Wenn sich dessen Schwingungsperiode nur wenig von der dem Metalldampf eigentümlichen unterschied, so wurde die Geschwindigkeit des polarisierten Lichtes verändert. Sie nahm zu, wenn die Rotationsrichtung zusammenfiel mit dem Drehungssinn des magnetisierenden Stromes, im entgegengesetzten Falle nahm sie ab. Die Größe der Veränderung war um so bedeutender, je näher die beiden Schwingungsperioden sich gleich waren. Der Sinn der Abweichung blieb ohne Einfluß. Auch die *Absorption* des Lichtes im Metalldampf war nach dem Drehungssinne verschieden. Je nachdem die Schwingungszahl des einfallenden Strahles kleiner oder größer war als die des Metalldampfes, wurde der Strahl stärker absorbiert, wenn die Drehungsrichtung die gleiche oder entgegengesetzte war, wie die des magnetisierenden Stromes. Mit den Beobachtungen

---

[1]) Ann. Phys. 69, 676—679. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 8, I, 38—41. — [3]) Daselbst [5] 7, II, 293.

von Zeeman und König stehen die mitgeteilten Tatsachen durchaus im Einklange. *R.*

N. Umow. Über eine Methode objektiver Darstellung der Eigenschaften des polarisierten Lichtes[1]. — Die Methode beruht auf den Erscheinungen, welche die *Reflexion des polarisierten Lichtes* an der Grenze eines durchsichtigen Mediums und eines in denselben eingetauchten Polyeders begleiten. Denkt man sich einen solchen Körper, dessen Oberfläche aus mehreren reflektierenden Flächen gebildet ist, in den Weg eines linear polarisierten Bündels paralleler Lichtstrahlen eingeschaltet, so wird das reflektierte Licht im allgemeinen einen pyramidalen Raum mit variabler Intensität ausfüllen. Das Minimum der Intensität wird augenscheinlich für solche Meridionalebenen gelten, welche die Richtung der Lichtschwingung und die Normale der reflektierenden Fläche enthalten. Dieses Minimum wird von der Größe des Polarisationswinkels an der Grenze der zwei sich berührenden Stoffe abhängen. Man kann auf diese Weise auch Farbenerscheinungen erhalten und es können daher trübe Medien, welche sehr kleine reflektierende Teilchen in Suspension enthalten, im polarisierten Lichte in verschiedenen Richtungen auch verschiedene Farben zeigen. Ein solches suspendiertes Körperchen wirkt sozusagen als Analysator. Auf diesem einfachen Grundgedanken fußend, beschreibt Umow einige Anordnungen von Apparaten, welche die Polarisationserscheinungen einem großen Auditorium zu demonstrieren gestatten. *R.*

G. Bruhns. Ein neuer aichungsfähiger Polarisationsapparat mit der Skala auf dem Quarzkeil selbst[2]. — Infolge der Temperaturschwankungen und wohl auch der Feuchtigkeit der Luft kann sich die Skala gegen den Quarzkeil ein wenig verschieben, wodurch die Angaben des Apparates fehlerfrei werden. Wenn aber die Skala auf den Keil selbst eingeritzt ist, genügt eine einmalige Vergleichung des Instrumentes mit einem Normalinstrument, um ihn zu aichen. Der vom Verfasser konstruierte Apparat wird durch Zeichnungen erläutert und eingehend beschrieben. *Bdl.*

Arthur W. Ewell. Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in mechanisch tordierten Medien[3]. — F. E. Neumann hat auf Grund theoretischer Gesichtspunkte die Ansicht ausgesprochen, daß die *Polarisationsebene des Lichtes in einem ge-*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 711—715. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1899, S. 452—455. — [3]) Sill. Am. J. [4] 8, 89—100.

drillten Glascylinder gedreht wird, und zwar proportional zur Länge des Cylinders und proportional zum Torsionswinkel; eine experimentelle Bestätigung zu geben, war ihm jedoch nicht möglich. Ewell benutzte rechtwinkelige Glasprismen, denen durch Eisenhebel eine Torsion erteilt wurde. Die Drehung der Polarisationsebene wurde mit Hilfe eines Laurentschen Polarimeters bestimmt, und es ergab sich zunächst, daß der Sinn dieser Drehung dem Sinne der Torsion entgegengesetzt war. Die Glascylinder zerbrachen jedoch sehr leicht und zeigten außerdem leicht störende Erscheinungen von *Doppelbrechung.* Geeigneter waren Cylinder aus *Gelatine*, die in Gummiröhren eingeschlossen wurden. Sie verhielten sich vollkommen wie feste Körper und nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, wie steife Flüssigkeiten. Auch hier ergab sich, daß die Drehung der Polarisationsebene proportional war der Torsion, und zwar in einer Beziehung von höherem als dem ersten Grade. Der Sinn der Drehung war dem der Torsion entgegengesetzt. Eine Erklärung für die Erscheinung zu geben ist sehr schwer, da die Gelatine keinerlei kristallinische Struktur besitzt. Vielleicht wäre die Beobachtung von Wertheim heranzuziehen, daß ein gedrillter Cylinder sich verkürzt, wodurch seitliche Druckkomponenten auftreten. *R.*

E. Rimbach. Drehungsänderung aktiver Elektrolyte in verdünnten wässerigen Lösungen [1]). — Gelegentlich einer an *Rubidiumtartratlösungen* durchgeführten Vergleichung des *Dissoziationsgrades*, wie er sich einerseits aus der *Leitfähigkeit* berechnete, andererseits aus den *Drehungsunterschieden* des Salzes in festem, amorphem Zustande und in äußerst verdünnter Lösung, hatte Rimbach [2]) gefunden, daß beide Zahlenreihen wohl in ihrem Gange für die verschiedenen Lösungen Übereinstimmung zeigten, nicht aber bezüglich ihrer absoluten Werte. Es lag nahe, den Grund dafür darin zu suchen, daß die Bestimmung des Grenzwertes für unendliche Verdünnung, welche durch Extrapolation mittels einer aus konzentrierteren Lösungen abgeleiteten Formel vorgenommen worden war, unsicher und mit Fehlern behaftet sei. Um hierüber Anhalt zu gewinnen, hat Rimbach versucht, die *Drehungen einiger Elektrolyte* bis zu größerer Verdünnung zu verfolgen, als bisher erreicht wurde. Hängt die Drehungsänderung dieser Lösungen den neuen Anschauungen gemäß lediglich ab von dem Grade ihrer elektrolytischen Dissoziation, so mußte der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 251—256. — [2]) Daselbst 16, 671; JB. f. 1895, S. 107.

charakteristische Unterschied, welchen schwache und starke Elektrolyten zeigen, bei diesen Verdünnungen auch bereits in den Drehungskurven sich nachweisen lassen. Als Beispiel für die Messungen wurde ausgewählt die *aktive Mandelsäure* und ihr *Natriumsalz*, die einen schwachen und einen starken Elektrolyten darstellen und durch hohes Drehungsvermögen ausgezeichnet sind, so daß dieses bis zu den schwächsten Konzentrationen verfolgt werden kann. Es ergab sich zwischen Salz und Säure ein wesentlicher Unterschied darin, daß beim ersteren die Drehungsabnahme bis in die extremsten, eben noch faßbaren Verdünnungen ziemlich linear fortschreitet, während die Drehung der Säure im letzten Teile viel rascher abnimmt als der Zunahme des Lösungsmittels entspricht. Die Messungen können daher als Bestätigung der von Haedrich[1]) gegebenen Erklärung des Landolt-Oudemansschen Gesetzes dienen, der zufolge die Drehungsänderung in verdünnten wässerigen Lösungen von Elektrolyten lediglich durch die Dissoziation der letzteren bedingt sei. Bezüglich der eingangs erwähnten Frage wird man daher sagen können, daß eine Extrapolation des Drehungswertes von Elektrolyten aus einer den Gang der Drehung in Abhängigkeit von der Wassermenge darstellenden Interpolationsformel nur bei starken Elektrolyten mit einiger Sicherheit ausführbar ist. Bei Elektrolyten mäßiger oder schwacher Dissoziation ist, auch wenn zur Ableitung der Formel noch ziemlich verdünnte Lösungen benutzt waren, diese Extrapolation absolut unzulässig. *R.*

Percy Frankland. Über einige Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen von homologen Reihen aktiver Substanzen[2]). — In einer früheren Abhandlung[3]) war auf die eigentümliche Tatsache hingewiesen worden, daß die optische Aktivität des linksdrehenden *Äthylmalates* durch Substitutionen herabgesetzt wird, während auch das *Methylmalat* geringere Linksdrehung zeigt. Dies hätte zu dem Schlusse Anlaß geben können, daß der rechtsdrehende Einfluß der aromatischen Substituenten die Linksdrehung des Äthylmalates vermindert, und daß folglich die substituierten *Methylmalate* noch geringere Linksdrehung zeigen werden, als die entsprechenden *Äthylverbindungen.* Der Versuch ergab aber gerade das Gegenteil. Frankland ist nun der Ansicht, daß die Äthyl- und Methylmalate stark assoziierte Körper sind und daß durch diesen Umstand das Drehungsvermögen herabgesetzt wird, be-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 2, 840; 3, 272. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 347—371. — [3]) Frankland und Wharton, daselbst, S. 337.

sonders beim letzteren. Durch Einführung der Substituenten wird die Assoziation vermindert und dieser die Linksdrehung vermehrende Einfluß superponiert sich über das spezifische Rechtsdrehungsvermögen der substituierten Gruppen, so daß die auf den ersten Blick sich widersprechenden Verhältnisse zutage treten. Frankland untersuchte eine Anzahl von homologen Reihen optisch aktiver Körper und fand, daß durch das Zusammenwirken der erwähnten beiden Faktoren folgende drei Fälle zustande kommen können. 1. Das Drehungsvermögen nimmt beim Übergang zu höheren Homologen zu bis zur Erreichung eines Maximums und sinkt allmählich bis zu einem nahezu konstant bleibenden Werte. 2. Das Drehungsvermögen nimmt bis zu einem Minimum ab und steigt darauf langsam wieder an. 3. Das Drehungsvermögen nimmt ab bis zum Wechsel des Vorzeichens, zeigt darauf ein Maximum und folgende langsame Abnahme des neuen Drehungssinnes. Frankland stellt zum Schlusse die Vermutung auf, daß auch das unregelmäßige Verhalten in bezug auf andere physikalische Eigenschaften bei den Anfangsgliedern der homologen Reihen organischer Verbindungen auf den Einfluß der Polymerisation zurückzuführen sein könnte. *R.*

A. Brjuchonenko. Über den Einfluß der Elemente auf die optische Aktivität des Amylradikals [1]). — Der starke Einfluß der sich mit dem optisch aktiven *Amylradikal* verbindenden Elemente auf das Drehungsvermögen ist zuerst von Brjuchonenko [2]) bei der Messung der optischen Aktivität von *Schwefelverbindungen* studiert worden, die aus dem gewöhnlichen, käuflichen *Amylalkohol* erhalten werden. Er zog daraus die Schlüsse, daß 1. das Drehungsvermögen eines optisch aktiven Radikals sich unter dem starken Einfluß der Elemente befindet, die das Molekül der optisch aktiven Verbindung bilden. 2. Daß in jeder Gruppe des periodischen Systems der Elemente der Einfluß des Elementes auf die optische Aktivität des mit ihm verbundenen Radikals desto stärker ist, ein je größeres Atomgewicht dieses Element besitzt. 3. Daß der Einfluß der Elemente auf die Aktivität von der Halogenreihe zur Schwefelreihe stark zunimmt. Dem ist nunmehr noch hinzuzufügen, daß der Einfluß des Elementes auf die optische Aktivität des Radikals scheinbar nur in dem Falle scharf hervortritt, wenn die Atome des vorliegenden Elementes mit diesem Radikale unmittelbar verbunden sind. So ist z. B. die Aktivität des *schwefelsauren Amyls* nur gering, sie unterscheidet sich wesentlich von derjenigen der Thioäther und gleicht derjenigen aller Verbindungen, in denen

---

[1]) J. pr. Chem. 59, 45—52. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 28, 320.

das Amyl durch Vermittelung eines Sauerstoffatomes mit dem optisch inaktiven Teil des Moleküls verbunden ist. Obgleich Brjuchonenko durch die Guyesche Regel zu seinen Betrachtungen geführt wurde, konnte er dieselbe doch nicht ohne Einschränkung bestätigen. Es zeigte sich unerwartet und scharf der Einfluß der Natur des Elementes auf die Aktivität. Er glaubt daher, daß auf die Größe des Drehungsvermögens nicht sowohl das „*Asymmetrieprodukt*" des Moleküls und nicht der chemische Charakter der Verbindung von Einfluß ist, als vielmehr die Natur der diese letzteren bildenden Atome und namentlich desjenigen unter ihnen, das unmittelbar mit dem optisch aktiven Komplexe verbunden ist. In einer Notiz[1]) gibt Brjuchonenko einige in seiner oben referierten Arbeit vorzunehmende Fehlerverbesserungen an. *R.*

P. Walden[2]). Über den Einfluß der Elemente auf die optische Aktivität des Amylalkohols. — Walden bemerkt in einer scharfen Polemik gegen die im vorstehenden referierte Arbeit von Brjuchonenko, daß 1. das von Brjuchonenko bearbeitete Problem nicht von ihm zuerst behandelt, sondern ein längst ventiliertes ist. Daß 2. die von Brjuchonenko gemachten Beobachtungen schon vorher von anderen Autoren mitgeteilt waren. Daß 3. alles das, was Brjuchonenko im Jahre 1898/99 vermutet und zu beweisen sucht, schon 1894 von Walden selbst in noch größerer Ausdehnung erledigt worden ist. Daß 4. Landolt genau die gleichen Folgerungen wie Brjuchonenko bereits klar und präzise ausgesprochen hat. *R.*

Ph. A. Guye und A. Babel. Drehungsvermögen und Stellungsisomerie. I. Teil: Experimentaluntersuchungen[3]). — Da *optisch aktive Isomere* bald das gleiche, bald aber auch verschieden starkes Drehungsvermögen besitzen, unternahmen es Guye und Babel, nach diesem Gesichtspunkte die *Ortho-*, *Meta- und Paraderivate* zweier Serien organischer Verbindungen, *der Ester des primären aktiven Amylalkohols* (Nitrobenzoate, Bromobenzoate, Aminobenzoate) und der *Derivate vom Typus der Anilide* (Tartranilide, Valeranilide, Malanilide) und der entsprechenden *Toluide* zu untersuchen. Die experimentell bestimmten *Molekularrefraktionen* waren durchweg größer als die nach den Zahlen von Conrady berechneten theoretischen Werte. Auch die *Molekularvolumina* ließen sich fast durchweg nicht durch die Traubesche

---

[1]) J. pr. Chem. 59, 596. — [2]) Daselbst, S. 470—473. — [3]) Arch. sc. phys. [4] 7, 23—42.

Berechnungsweise darstellen. Die *optischen Drehungsvermögen* waren von der Temperatur stark abhängig; sie nahmen stets mit steigender Temperatur ab. *R.*

Ph. A. Guye und A. Babel. Drehungsvermögen und Stellungsisomerie. II. Teil. Theoretische Betrachtungen[1]). — Aus den experimentellen Resultaten, welche in der vorstehend referierten Untersuchung gewonnen wurden, ziehen Guye und Babel folgende Schlüsse. Das *Drehungsvermögen* der Stoffe mit *mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen* ist mit demjenigen der *Isomeren* oder der chemisch nahestehenden *Derivate* nicht genau vergleichbar. Ein Vergleich kann nur gezogen werden, wenn das Drehungsvermögen jedes einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatoms gesondert bestimmt wird, was aber nur schwer ausführbar ist. Im allgemeinen kann man aber erkennen, daß eine *Substitution* in Nebenketten oder entfernten Gruppen das Drehungsvermögen meist nicht beeinflußt. Ist ein Einfluß vorhanden, so nimmt derselbe bei weiterer Substitution, d. h. also beim Übergang zu einem höheren Homologen derselben Reihe allmählich ab. Bei homologen Reihen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom und einer variablen Gruppe geht beim Fortschreiten zu den höheren Gliedern das Drehungsvermögen durch ein Maximum, nimmt stetig ab oder nimmt stetig zu. Bei Reihen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom und zwei variablen Gruppen beobachtet man ein Maximum, ein Minimum oder eine regelmäßige Abnahme. Die *monosubstituierten* oder *disubstituierten Benzolradikale* üben beim Eintritt in ein optisch aktives Molekül einen eigentümlichen, stets gleichen Einfluß aus. Dieser Einfluß wirkt im umgekehrten Sinne in Reihen mit entgegengesetztem Drehungsvermögen. Die Drehungsvermögen der monosubstituierten (B) Derivate und der drei bisubstituierten (O, M, P) sind stets in der Reihenfolge O, B, M, P anzuordnen. Die numerischen Werte steigen oder fallen dabei oder gehen durch ein Maximum resp. Minimum. Im *Asymmetrieprodukt* würden hiernach die Momente der substituierten Gruppen anzusetzen sein $O < B < M < P$. Die Momente der verschiedenartigen Substituenten berechnen sich aus ihren Massen und Entfernungen vom asymmetrischen Kohlenstoff genau nach den von Frankland und Wharton angegebenen Gesichtspunkten. *R.*

J. H. Aberson. Über die Aktivität der Oxybrenztraubensäure[2]). — Die *Oxybrenztraubensäure* wurde von Will[3]) beim

[1]) Arch. sc. phys. [4] 7, 109—138. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 17—21. — [3]) Ber. 24, 400; JB. f. 1891, S. 1624.

Abbau der Cellulose erhalten. Für die Konstitution der Säure gibt es zwei Möglichkeiten: Die Säure könnte entsprechend den nachfolgenden beiden Formeln entweder eine Keton- oder eine Aldehydsäure sein.



Die Beständigkeit der Säure gegenüber Oxydationsmitteln würde dafür sprechen, daß die Säure eine Ketonsäure ist. Die gegebene Konstitution der Säure ist nun aber in jedem Falle im scheinbaren Widerspruch mit den van 't Hoffschen Anschauungen über die Gründe der optischen Aktivität. Sie enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom und dreht dennoch die Polarisationsebene. Aberson konnte indessen den Nachweis führen, daß die *Oxybrenztraubensäure* wirklich die von Will angenommene Struktur besitzt, daß aber das durch Will beobachtete Drehungsvermögen von einer Verunreinigung stammt, vermutlich einer stickstoffhaltigen Substanz. Die *Oxybrenztraubensäure* selbst besitzt kein asymmetrisches Kohlenstoffatom und daher im Einklange mit van 't Hoffs Theorie auch keine optische Aktivität. *R.*

Albert Kreidler. Methode zur Erkennung und Trennung von rechts- und linksdrehenden Kristallen und Beobachtungen über das Wachsen und andere Eigenschaften der Kristalle von Natriumchlorat[1]). — Zur Erkennung und Trennung der *rechts-* und *linksdrehenden Kristalle* kann 1. die optische Drehung selbst benutzt werden, dann aber auch die geometrische Form beider Kristallsorten. Beim *Natriumchlorat* z. B. sind jedoch die Kristalle meist so klein oder die hemiëdrischen Flächen sind so schlecht entwickelt, daß ein Aussuchen der Kristalle nach ihrer Form untunlich ist. Das von Kreidler vorgeschlagene Verfahren beruht auf der Anwendung des *Halbschattenapparates* von Laurent. Zur Erzeugung des Richtungsunterschiedes der Polarisationsebene in beiden Hälften des Gesichtsfeldes benutzt Kreidler einen rechtsdrehenden oder einen linksdrehenden 3 bis 4 mm dicken Kristall von Natriumchlorat. Ist dann der Apparat auf die empfindliche Blaurotfärbung eingestellt, so verrät jedes in den Gang der Lichtstrahlen hineingebrachte kleine Splitterchen von Natriumchlorat seinen optischen Charakter durch blaue oder rote

---

[1]) Sill. Am. J. [4] 8, 133—138.

Färbung und das Aussuchen kann ohne Schwierigkeiten ausgeführt werden. Mit Hilfe dieses Apparates wurden eine Anzahl rechtsdrehender *Natriumchloratkristalle* ausgesucht, die dann wieder in Lösung gebracht wurden. Die nachdem wieder ausgeschiedenen Kristalle waren nicht vorherrschend in einem Sinne ausgebildet, sondern bestanden aus beiden Sorten, geradeso wie wenn ursprünglich beide Sorten in Lösung gebracht waren. Es ist also keine Beziehung aufzufinden zwischen dem Ausgangsmaterial und dem Charakter des neuen Produktes. Sehr von Einfluß war es aber, wenn die Lösung mit einem Kristalle geimpft wurde. Die Kristallbildung ging dann vorherrschend in der Art des Impfmaterials vor sich, um so deutlicher, je langsamer die Kristallisation erfolgte. Bei freiwilliger Kristallisation war in gleicher Weise ein Einfluß des ersten anschießenden Kristalles zu erkennen. *R.*

Fr. St. Kipping und W. J. Pope. Über Enantiomorphismus[1]). — Über den Inhalt dieser Arbeit ist im JB. f. 1898, S. 84 berichtet worden. *R.*

Fr. St. Kipping und W. J. Pope. Über Racemie und Pseudoracemie[2]). — Kipping und Pope beschreiben zunächst die Eigenschaften und kristallographischen Verhältnisse einer Reihe von neuen *Campherderivaten*, die teils optisch aktiv, teils inaktiv, teils auch äußerlich kompensierte Gemenge darstellen. Eine Reihe im Anschluß hieran angestellter allgemeiner Betrachtungen führt sie dann zu dem Ergebnisse, daß die äußerlich kompensierten Substanzen, die nicht nur Gemenge der beiden optisch aktiven Formen darstellen, in zwei Gruppen einzuteilen sind: 1. *racemische Verbindungen*, deren kristallographische Eigenschaften in ausgeprägter Weise von denen ihrer Komponenten verschieden sind; 2. *pseudoracemische Verbindungen*, deren kristallographische Eigenschaften so nahe denen ihrer aktiven Bestandteile stehen, daß ihre Unterscheidung hiernach mit Schwierigkeiten verbunden ist. Die racemischen Verbindungen würden den Doppelsalzen, die pseudoracemischen aber den festen isomorphen Mischungen beizuordnen sein. Als Unterscheidungsmerkmal der beiden Körperklassen käme zunächst das *spezifische Gewicht* in Frage. Bei den pseudoracemischen Verbindungen muß es identisch sein mit demjenigen der beiden Komponenten, bei den Racemkörper hingegen nicht. Der *Schmelzpunkt* hingegen ist nicht als zuverlässiges Kriterium anzusehen, wie Kipping und Pope an mehreren Beispielen nachweisen. Einmal findet mitunter beim Erhitzen noch unterhalb des

[1]) Zeitschr. Krist. 30, 472—484. — [2]) Daselbst, S. 443—471.

Schmelzpunktes eine Umwandlung der pseudoracemischen Verbindung in eine racemische statt, andererseits tritt manchmal ein Zerfall der Racemkörper in die Komponenten ein. Zur ersten Klasse von Körpern gehören die wasserfreie trans-π-Camphansäure und die trans-Camphotricarbonsäure, zur zweiten Klasse das trans-Camphotricarbonsäureanhydrid und die mit 1 Mol. Kristallwasser kristallisierende trans-π-Camphonsäure. Die Kristalle der inaktiven cis-π-Camphansäure stellen ein mechanisches Gemenge der aktiven Modifikationen dar. *R.*

H. W. Bakhuis Roozeboom. Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriterien für racemische Verbindungen, pseudoracemische Mischkristalle und inaktive Konglomerate [1]. — Als Unterscheidungsmerkmale für die *racemischen Verbindungen* und die *optisch kompensierten Konglomerate von aktiven D- und L-Körpern* sind in letzter Zeit von verschiedenen Seiten die *Löslichkeits*- und die *Schmelzpunktserscheinungen* empfohlen worden. Prinzipiell sind aber die betreffenden Fragen noch nicht erledigt, weil stets eine dritte Kategorie, die von Kipping und Pope [2]) entdeckten *pseudoracemischen Mischkristalle* außer acht gelassen wurden. Roozeboom stellt deshalb von neuem eingehende Betrachtungen zunächst über die *Löslichkeitsverhältnisse* der drei Körperklassen an. Mit dem Prinzip der *Löslichkeitsbeeinflussung* läßt sich hier wenig erreichen, weil es nur für schwer lösliche Substanzen oder für verdünnte Lösungen brauchbare Resultate ergibt. Aussichtsreicher ist es, die *Anzahl der Löslichkeitskurven* zu ermitteln. Auf die Anwendung der *Phasenregel* gegründete Betrachtungen führen Roozeboom zu dem Resultat, daß nur eine einzige Löslichkeitskurve gefunden wird, auch bei vorhandenem Überschusse der einen aktiven Form, wenn ein inaktives Konglomerat vorliegt. Andernfalls erhält man drei Löslichkeitskurven, je nachdem man ausgeht von dem Racemkörper allein oder von demselben bei Überschuß an D- oder L-Modifikation. Auch auf indirektem Wege lassen sich die Löslichkeitskurven als Kriterium benutzen, nämlich durch *successive Verdampfung* einer Lösung, die einen Überschuß, an D- oder L-Form enthält. Die Verdampfungsprobe erachtet Roozeboom jedoch als unsicher, sofern nicht besondere Fürsorge getroffen wird, jegliche Übersättigung auszuschließen. Die *partiell racemischen Verbindungen* sind zuerst von Ladenburg [3]) beschrieben worden. Hier besteht ein Umwandlungsintervall

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 494—517; Ber. 32, 537—541. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 99; JB. f. 1897, S. 1269. — [3]) Ber. 32, 50.

noch unterhalb der Temperatur, bei welcher die partiell racemische Verbindung sich in ihre Komponenten zerlegt. Die Annahme von Ladenburg, daß bei der Umwandlungstemperatur die gesättigte Lösung wieder gleichviel an L- und D-Form enthalten müsse, ist also unzutreffend. Bei Temperaturen, bei welchen keine racemische Verbindung besteht, wird hier nur eine Lösung erhalten bei Überschuß an D- oder L-Salz. Bei einer Temperatur, wo das Racemat sich im Umwandlungsintervall befindet, erhält man deren zwei, außerhalb derselben drei Lösungen. Bei den *pseudoracemischen Mischkristallen*, die wie alle Mischkristalle wohl als einheitliche feste Phase aufzufassen sind [1]), sind Mischkristalle wohl meist in allen Verhältnissen möglich. Dann ist nur eine Lösungskurve vorauszusehen. Die bis jetzt verbreitete Meinung, daß, wenn der inaktive Körper einen höheren *Schmelzpunkt* besitzt als die D- und L-Form, dies ein Beweis für seine racemische Natur sei, ist nach Roozeboom nicht zutreffend. Er weist nach, daß ein höherer oder niederer Schmelzpunkt allein keine Auskunft zu geben vermag, sondern nur das Studium der ganzen Erstarrungskurve. Eine kontinuierliche Kurve erhält man bei Mischkristallen, zwei bei inaktiven Konglomeraten, drei für racemische Verbindungen. Zum Schluß diskutiert Roozeboom eingehend die Erscheinungen für den Fall, daß diese drei Formen ineinander übergehen können. *R.*

Guiseppe Bruni. Über kryohydratische Erscheinungen in Lösungen enantiomorpher Isomere [2]). — Roozeboom hat angegeben, wie man auf Grund gewisser physikalischer Eigenschaften (Löslichkeit, Schmelzpunkt) entscheiden kann, ob in Gemischen von optisch isomeren Körpern inaktive Gemenge der beiden reinen Komponenten, racemische Verbindungen oder pseudoracemische Mischkristalle vorhanden sind. Zur Entscheidung dieser Frage lassen sich auch die kryohydratischen Erscheinungen mit Vorteil verwenden. Der Löslichkeitskurve eines binären Systemes entspricht die kryohydratische Kurve eines Systemes mit drei Komponenten. Beide sind nach der Phasenlehre äquivariant. Will man die Löslichkeit in einem ternären System verwenden, das also einen Freiheitsgrad mehr besitzt, so muß man, wie Roozeboom es auch tut, von den Löslichkeitsisothermen ausgehen. Dagegen bieten die kryohydratischen Erscheinungen den Vorzug, daß sie auch für ternäre Gemische einen Freiheitsgrad weniger besitzen

---

[1]) Roozeboom, Zeitschr. physik. Chem. 8, 504; JB. f. 1891, S. 34. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [1] 8, 332—335.

als die von Roozeboom betrachteten Eigenschaften, mithin nicht bei konstanter Temperatur gearbeitet zu werden braucht. Trägt man den Gehalt der ursprünglichen Mischung an den beiden enantiomorphen Substanzen unabhängig von der Menge des Lösungsmittels als Abscisse, die Temperatur als Ordinate auf, so erhält man für eine racemische Verbindung drei, im Falle eines inaktiven Gemenges der beiden Komponenten zwei, für pseudoracemische Mischkristalle eine einzige Kurve. Experimentelle Belege sollen später mitgeteilt werden. *W. H.*

A. Ladenburg. Zur Erkennung von Racemkörpern[1]. — Die Frage, ob eine *inaktive*, *spaltbare Substanz* ein *Gemenge der aktiven Komponenten* oder eine *racemische Verbindung sei*, ist schon sehr eingehend untersucht worden, ohne daß eine vollständige Klärung derselben hätte erbracht werden können. Ladenburg glaubt nun eine einfache und vollständige Lösung gefunden zu haben, die er folgendermaßen formuliert: Zur Entscheidung, ob eine inaktive, spaltbare Substanz eine *racemische Verbindung* oder ein *Gemenge der inaktiven Komponenten* ist, bestimmt man die Löslichkeit der Substanz ohne und mit Zusatz einer kleinen Menge der einen inaktiven Komponenten bei derselben Temperatur und in denselben Lösungsmitteln. Sind die Löslichkeiten verschieden, so liegt eine racemische Verbindung, sind sie gleich, ein enantiomorphes Gemenge vor. Die Brauchbarkeit des Satzes erweist Ladenburg durch Anführung folgender drei Fälle. 1. Löslichkeit der *Traubensäure* bei 18° in 100 Tln. Wasser allein 14,590 Tle., unter Zusatz von d-Weinsäure 18,95 Tle. 2. Löslichkeit der *Pyroweinsäure* bei 13° in 100 Tln. Wasser allein 34,85 Tle., unter Zusatz von d-Pyroweinsäure 38,27 Tle. 3. Löslichkeit eines inaktiven Gemenges von *d- und l-weinsaurem Natronammoniak* bei 12,3° in 100 Tln. Wasser allein 43,53 Tle., mit Zusatz von d-Salz 43,41 Tle. Hieraus geht hervor, daß die *Traubensäure* und die *Pyroweinsäure racemische Verbindungen* sind, während bei 12° *d- und l-weinsaure Natronammoniak* als Gemenge existieren, was mit früheren Erfahrungen übereinstimmt. *R.*

A. Ladenburg. Erkennung von Racemkörpern[2]. — Von Heydweiller war Ladenburg darauf hingewiesen worden, daß die von ihm (s. vorstehendes Referat) angegebene Methode zur Unterscheidung von *racemischen Verbindungen* und *enantiomorphen Gemengen* in dem Falle versagen würde, wenn die Löslichkeit der racemischen Verbindung durch Zusatz der einen Komponente eine

[1]) Ber. 32, 864—865. — [2]) Daselbst, S. 1822—1825.

Verminderung erfährt, die zufällig gerade durch die Menge der gelösten Komponente kompensiert wird. Ladenburg zeigt nun, daß es aber auch dann ein einfaches Mittel gibt, um in solchen Fällen eine Entscheidung zu treffen. Man braucht dann nur die Lösung auf ihre optischen Eigenschaften zu untersuchen; ist sie optisch aktiv, so liegt zweifellos eine racemische Verbindung vor, im andern Falle ein enantiomorphes Gemenge. Dabei ist selbstverständlich vorausgesetzt, daß stets ein Bodenkörper vorhanden ist. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens wurde an einer Reihe von Fällen experimentell erwiesen: Eine gesättigte Lösung von *Traubensäure* wurde mit etwas *d-Weinsäure* versetzt und umgeschüttelt. Die Lösung war danach stark optisch aktiv. Eine gesättigte Lösung von *traubensaurem Natriumammonium* wurde mit *d-weinsaurem Natriumammonium* versetzt und blieb völlig optisch inaktiv. Aus diesen beiden Versuchen geht in Übereinstimmung mit bekannten Tatsachen hervor, daß die Traubensäure eine racemische Verbindung ist, während das traubensaure Natriumammonium bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in seine beiden Komponenten zerfallen kann. Die übrigen Versuche erstreckten sich auf Gemische von *d- und l-Limonen*, auf *inaktives Coniin* und auf *inaktives Pipecolin*. Auch hier erwies sich die vorgeschlagene Methode als durchaus brauchbar. *R.*

H. W. Bakhuis Roozeboom. Erkennung von Racemkörpern in festem und flüssigem Zustande [1]). — Der Verfasser wendet sich gegen verschiedene Punkte der Ausführungen, die Ladenburg in den vorstehend referierten Abhandlungen gegeben hatte. Zunächst wirft er der von Ladenburg gegebenen Formulierung des *Löslichkeitsverfahrens* eine Ungenauigkeit vor, die in der Unbestimmtheit des Begriffes Löslichkeit liegt, wenn in der Lösung mehr als ein Stoff neben dem Lösungsmittel anwesend ist. Roozeboom hatte darum früher schon [2]) darauf hingewiesen, daß vielmehr eine Bestimmung der gesamten Lösungskurven notwendig sei, welche den Gehalt der Lösung bei bestimmter Temperatur sowohl an d- als an l-Körper zum Ausdruck bringen. Die Ansicht Ladenburgs, daß bei der Umwandlungstemperatur partiell racemischer Verbindungen die gleiche Löslichkeit der Komponenten stattfinden *muß*, ist ebenfalls unhaltbar. Ladenburg hat dies auch selbst nachträglich zugegeben. Das von Ladenburg zuletzt [3]) vorgeschlagene Kriterium, die optische Aktivität der

[1]) Ber. 32, 2172—2177. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 494. Dieser JB., S. 146. — [3]) Vorstehendes Referat.

Lösung, kann nicht, wie dies von Ladenburg geschieht, auch auf flüssige Körper (l-Limonen, i-Coniin, i-Pipecolin) ausgedehnt werden, um zu erweisen, ob diese racemische Körper oder enantiomorphe Gemische sind. Unabhängig davon, ob ein inaktiver flüssiger Körper viel, wenig oder gar keine racemische Moleküle enthält, wird bei Zusatz von d- oder l-Körpern eine sich stetig ändernde Mischungsreihe erhalten und damit wird korrespondieren eine sich stetig ändernde Zusammensetzung ihrer Lösung in einem oder dem anderen Lösungsmittel. Zum Schluß diskutiert Roozeboom die Frage, ob im Verlauf der Lösungskurve vielleicht noch ein charakteristisches Merkmal gelegen sein kann zur Erkennung racemischer Verbindungen in flüssiger Mischung. Nur in dem sehr besonderen Falle, daß die inaktive Mischung *ganz* aus racemischen Molekülen besteht, würde natürlich die Mischungsreihe von L bis D nicht eine kontinuierliche Reihe Mischungen, sondern deren zwei L + D und R + D darstellen. Dem würden auch zwei Lösungskurven entsprechen, die sich in einem Knick schneiden. Bei noch so geringer Dissoziation der racemischen Moleküle verschwindet dieser Knick dagegen und deshalb ist dies Kriterium als wenig geeignet anzusehen. Roozeboom kommt daher zu dem Schluß, daß die Löslichkeitsversuche kein geeignetes Mittel bilden zur Entscheidung der Frage nach der Natur inaktiver Flüssigkeiten. *R.*

W. J. Pope und St. J. Peachey. Eine Methode zur Unterscheidung racemischer und nicht racemischer Flüssigkeiten [1]). — Von Ladenburg waren verschiedene, allerdings vergebliche, Versuche gemacht worden, eine Methode aufzufinden, welche die Frage zu beantworten gestattete, ob eine Flüssigkeit eine *einheitliche racemische Verbindung* darstellt oder ein *enantiomorphes Gemisch* der beiden aktiven Modifikationen mit äußerlich kompensiertem Drehungsvermögen. Pope und Peachey weisen nun auf einige neue Gesichtspunkte hin, welche zur Entscheidung der erwähnten Frage herangezogen werden können und wenden dieselben auf den Fall des inaktiven *Tetrahydrochinaldins* an. Die *Dichte* des L-Tetrahydrochinaldins, sowie diejenige der entsprechenden D-Verbindung, müssen notwendig gleich sein. Da nun das inaktive Gemisch der beiden Stoffe ebenfalls genau dieselbe Dichte aufweist, kann geschlossen werden, daß dasselbe nur ein physikalisches Gemisch der beiden Komponenten, nicht aber eine racemische Verbindung darstellt. Genau analoge Verhältnisse ergaben

[1]) Chem. Soc. J. 75, 1111—1119.

sich für die *Brechungsexponenten*. Auch hier lieferten Messungen an der L-Verbindung und dem inaktiven Körper dieselben Resultate, was ebenfalls gegen die Existenz racemischer Moleküle spricht. Das *Drehungsvermögen* einer aktiven Substanz wird durch eine etwa vorhandene Assoziation der Moleküle erwiesenermaßen stark beeinflußt. Die Assoziation nimmt nun bekanntlich ab, wenn die betreffende assoziierte Substanz in einem Lösungsmittel aufgelöst wird, um so mehr, je stärker dessen dissoziierende Kraft ist. Das spezifische Drehungsvermögen des L-Tetrahydrochinaldins betrug z. B. bei der reinen Flüssigkeit etwa — 58° und nahm bei Auflösung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln Werte an von — 46° (Piperidin) bis — 118° (Essigsäure). Da nun die Auflösung in der inaktiven Modifikation das spezifische Drehungsvermögen 58,02°, also genau dasselbe wie im reinen Zustande ergab, kann geschlossen werden, daß die L-Modifikation bei der Auflösung in der inaktiven Substanz keinerlei Veränderung erleidet, daß also letztere nicht als besondere chemische Form, d. h. nicht als racemische Substanz anzusehen ist. Bei nicht assoziierten aktiven Flüssigkeiten ist das letzterwähnte Kriterium natürlich nicht so gut anwendbar. Das spezifische Drehungsvermögen des reinen *L-Pinens* z. B. beträgt — 36,97°. Dasselbe schwankt bei Auflösung in verschiedenen Lösungsmitteln nur von — 33,3° bis — 41,5°, was vielleicht auch noch auf Versuchsfehler zurückzuführen sein wird. Auch ein Einfluß der zunehmenden Verdünnung, die ebenfalls die vorhandene Assoziation verändern würde, war hier nicht sehr merklich. Immerhin ist hervorzuheben, daß Auflösungen von L-Pinen in verschiedenen Konzentrationen in der inaktiven Form nur Werte zwischen — 36,85° und 37,0° ergaben, so daß auch hier mit großer Wahrscheinlichkeit die inaktive Form als enantiomorphes Gemenge, nicht als racemische Form anzusehen ist. *R.*

F. S. Kipping und W. Pope. Zur Erkennung von Racemkörpern[1]. — Kipping und Pope geben Ladenburg darin recht, daß sein *Löslichkeitskriterium*[2] zur Unterscheidung racemischer Verbindungen und enantiomorpher Gemische zutrifft für den Fall einer *festen*, nichtracemischen Mischung eines d- und l-Isomeren, da es sich hier stets um zwei feste Phasen in Berührung mit der Lösung handelt. Eine *flüssige* Mischung der beiden Isomeren dagegen bedeutet, gleichgültig ob ein racemischer Bestandteil vorhanden ist oder nicht, nur eine und niemals zwei Phasen in dem System, wie im Falle einer festen, nichtracemischen Mischung.

---

[1]) Ber. 32, 2225—2227. — [2]) Daselbst, S. 864.

Die flüssigen Verbindungen, mit denen Ladenburg es zu tun hatte, können nicht im Lichte seiner Auseinandersetzungen behandelt werden, sondern nur vom Standpunkte des *Verteilungssatzes* aus. Das Studium der Verteilung einer optisch aktiven Komponente zwischen der äußerlich kompensierten flüssigen Mischung der beiden optisch aktiven Isomeren und einem anderen flüssigen Lösungsmittel dürfte nach Ansicht von Kipping und Pope zu sehr wichtigen Resultaten bezüglich der flüssigen racemischen Verbindungen führen. Der von Ladenburg aus seinen Versuchen gezogene Schluß, daß *i-Pipecolin* eine racemische Verbindung sei, kann nicht als zutreffend angesehen werden. *R.*

F. Stanley Kipping und W. J. Pope. Die Erkennung racemischer Flüssigkeiten [1]). — Kipping und Pope führen zunächst in gleicher Weise, wie in der vorstehend referierten Abhandlung, aus, daß die von Ladenburg angegebenen Kriterien zur Unterscheidung *racemischer Verbindungen* und *enantiomorpher Gemenge* auf flüssige Substanzen nicht anwendbar sind, da sie den Grundzügen der Lehre von den Gleichgewichtszuständen widersprechen. Sie schließen daran die Untersuchung einiger neuer hierher gehörender Fälle. Das äußerlich kompensierte, d. h. inaktive *Camphersulfonchlorid* war früher nicht als racemische Substanz, sondern als Gemisch der optischen Antipoden erwiesen worden. Die beiden Antipoden kristallisieren zusammen und stellen ein *pseudoracemisches* Gemenge dar, ohne jedoch eine feste Lösung oder ein isomorphes Gemisch zu bilden, wie Roozeboom [2]) annimmt. Da das Camphersulfonchlorid im festen Zustande nicht racemisch ist, wird es auch nicht in Lösungen racemisch sein, zumal da feste racemische Körper erwiesenermaßen oft in der Lösung zerfallen. Um das Verhalten des Gemisches aus beiden Formen in Lösungen zu studieren, lösten Kipping und Pope eine Portion desselben mit einem Überschuß der D-Form in *Chloroform* und *Petroläther* auf und schüttelten diese Lösung mit einem *Wasser-Alkoholgemenge* aus. Beide Lösungen waren danach rechtsdrehend, was nach Ladenburg als Beweis für die racemische Natur hätte gelten müssen. Aber erstens ist es durchaus nicht dasselbe, ob zwei Lösungen von ungleichen Mengen beider Komponenten oder solche des Racemkörpers mit einseitigem Überschuß in Berührung gebracht werden. Im ersten Falle müssen beide optisch aktiv sein, im anderen Falle nur die eine. Zweitens, wenn das pseudoracemische Gemisch beim Auflösen etwa racemisch würde, so könnte

[1]) Chem. Soc. J. 75, 1119—1127. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 494.

es überhaupt nie eine inaktive Lösung geben, wenn beide Komponenten in ungleicher Menge mit nur einem Lösungsmittel geschüttelt werden, da neben dem Racemkörper sich stets ein einseitiger Überschuß lösen muß. Solche Lösungen waren aber stets aktiv. Das Camphersulfonchlorid ist in wässerigen Lösungen zum Teil hydrolytisch zerfallen, es schien daher zweckmäßig, die Versuche mit einer zweiten Substanz, dem *Pinen*, zu wiederholen. Amerikanisches D-Pinen und französisches L-Pinen wurden in solchem Verhältnis gemischt, daß das Gemenge optisch inaktiv war und sodann wurden wechselnde Überschüsse von L-Pinen hinzugefügt. Eine Auflösung in *Äthylalkohol* war dann optisch aktiv, ebenso wie das reine Gemenge mit einseitigem Überschuß und zwar war das Verhältnis der beiden Drehungsvermögen bei jeder Größe des Überschusses konstant. Gleiche Resultate ergaben Lösungen in *Methylalkohol*. An der Hand des *Verteilungssatzes* diskutieren Kipping und Pope die drei Fälle, daß das inaktive Gemenge racemisch ist oder nicht, sowie daß es in einer Lösung racemisch ist, nicht aber in der anderen. Der letzte Fall wird durch die Versuchsergebnisse ausgeschlossen, die beiden ersten stehen damit im Einklang. Es kann nur als festgestellt gelten, daß das L-Pinen in demselben Zustande existiert, wenn es in seinem Isomeren, wie wenn es in den Alkoholen gelöst wird. Eine Entscheidung zu fällen über die racemische oder pseudoracemische Natur des Gemenges, wie dies Ladenburg tut, ist nicht angängig. Das einzige hierfür mögliche Kriterium scheint die Wärmetönung beim Mischen der Isomeren zu sein, wie Ladenburg solche z. B. beim Coniin nachgewiesen hat. *R.*

M. Centnerszwer. Über Schmelzpunkte von Gemengen optischer Antipoden[1]. — Centnerszwer bestätigte zunächst die Tatsache, daß die Schmelzpunkte von Gemischen indifferenter Stoffe (*Maleïnsäure* und *l-Mandelsäure*, *i-Äpfelsäure* und *l-Mandelsäure*) einen Minimumpunkt aufweisen, der dem Kryohydrate entspricht. Die beiden Kurven verlaufen unsymmetrisch. Die Kurven der Gemische zweier Antipoden zeigen nach beiden Seiten vollkommen symmetrischen Verlauf (*Weinsäure*, *Chlorbernsteinsäure*, *Camphersäure*, *Isocamphersäure*, *Benzylaminobernsteinsäure*, *Aminobernsteinsäure*) was der sonstigen Symmetrie in den Eigenschaften derartiger Stoffe entspricht. Der Schmelzpunkt des Gemisches aus 50 Proz. der d-Substanz und 50 Proz. der l-Substanz fällt mit dem Schmelzpunkt der inaktiven Verbindung zusammen,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 715—724.

ob er höher liegt oder auch niedriger als derjenige der Komponenten. Der Schmelzpunkt der inaktiven Mischung bildet dabei stets einen relativen Maximum- bezw. Minimumpunkt. Sowohl der Zusatz von der einen wie von der anderen Komponente zur inaktiven Verbindung, wie auch der Zusatz der inaktiven Verbindung zur aktiven erniedrigt den Schmelzpunkt, deshalb zeigen alle diese Kurven zwei Minima, welche den Kryohydraten der inaktiven mit einer der aktiven Formen entsprechen. Die Kurven des *Weinsäuredimethylesters* und der *Weinsäure*, welche eine Ausnahme hiervon bilden, lassen sich unschwer dahin deuten, daß im ersten Falle die aktive und die inaktive Verbindung sehr wenig ineinander löslich sind, weshalb der kryohydratische Punkt sehr nahe der Ordinatenachse liegt, im zweiten Falle die entsprechenden Bestandteile zusammen zu kristallisieren imstande sind, wofür der geradlinige Verlauf zu sprechen scheint. Die Fälle der sogenannten partiellen Racemie (bei d-Chlorbernsteinsäure und l-Brombernsteinsäure, bei i-Chlorbernsteinsäure und l-Brombernsteinsäure) ordnen sich den oben erwähnten vollkommen an die Seite, auch sie zeigen zwei Minimumpunkte. Was die Natur der racemischen Verbindungen betrifft, so scheinen obige Tatsachen dafür zu sprechen, daß in allen den erwähnten Fällen wahre racemische Verbindungen vorliegen. *R.*

J. H. van 't Hoff und Wolf Müller. Über die racemische Umwandlung des Kaliumracemates [1]. — Van 't Hoff und Müller haben die Beobachtung gemacht, daß eine *racemische Spaltung* durch Temperatursteigerung von *Kristallwasserabgabe* begleitet zu sein pflegt. Stellt man also die racemischen Salze und deren Spaltprodukte mit Rücksicht auf den *Kristallwassergehalt* tabellarisch zusammen, so ergibt sich alsbald, unter welchen Umständen eine racemische Spaltung sich erwarten läßt. Z. B. hat man für die weinsauren Alkalisalze:

$C_4H_4O_6K_2$	Racemat: $2\,H_2O$	Tartrat: $^1/_2\,H_2O$
$C_4H_4O_6(NH_4)_2$	0	0
$C_4H_4O_6Na_2$	0	$2\,H_2O$

Damit ist die Wahrscheinlichkeit gegeben, daß *Kaliumracemat* sich beim Erhitzen unter teilweiser Abgabe seines Kristallwassers in die Antipoden spalten würde, während beim *Natriumracemat* die Aussicht vorliegt, daß bei Abkühlung unter Wasseraufnahme die Spaltung erfolgt. Beim *Ammoniumracemat* kann man zunächst nichts voraussagen, hier muß eine andere Methode, z. B. die von

[1]) Ber. 32, 857—859.

van 't Hoff und Müller früher angegebene[1]), Aufklärung bringen. Hiernach hat man bei zwei, etwa 10° auseinanderliegenden Temperaturen eine Löslichkeitsbestimmung an der Mischung von Racemat und einer der Antipoden durchzuführen und die Temperatur zu bestimmen, bei welcher der relative Überschuß an aktiver Substanz verschwindet. Nachträglich ist dann auf anderem Wege, etwa dilatometrisch, die genaue Lage der Umwandlungstemperatur festzustellen. Bei der Untersuchung des *Kaliumracemates* wurden zwei Hydrate aufgefunden, das metastabile *Monohydrat* und ein *Bihydrat*. Beide spalten beim Erhitzen Wasser ab, das Monohydrat schon bei 30°, das Bihydrat hat seine Umwandlungstemperatur bei 71,78°, wobei erwiesenermaßen die beiden Tartrate entstehen. *R.*

Chemische Strahlenwirkungen.

R. Ed. Liesegang. Photographische Chemie in allgemein verständlicher Darstellung. 8°. 172 S. Zweite Auflage. Düsseldorf, Ed. Liesegangs Verlag, 1899. — Das Buch gibt dem Laien einen klaren Einblick in die chemischen und physikalischen Grundlagen der photographischen Prozesse. Es ist als populäres Lehrbuch mustergültig in Form und Inhalt, wenn auch der Einfachheit der Erklärung zuliebe manche recht zweifelhafte Annahme etwas zu dogmatisch als richtig hingestellt wird, z. B. die Zweiatomigkeit der Moleküle des Silbers. Daneben ist das Buch aber auch für den Chemiker sehr nützlich, sowohl wegen der zahlreichen praktischen Angaben, als auch wegen der wissenschaftlichen Erklärungen der Prozesse und des Hinweises auf chemische und physikalische Vorgänge, die einer Erklärung auf Grund neuer Versuche und der physikalisch-chemischen Theorien bedürftig und fähig sind. Namentlich diejenigen Chemiker, die der eigentlichen Photochemie ferner stehen, werden aus dem Buche leicht erkennen, wie weit oder wie wenig weit wir in der Kenntnis der photochemischen Prozesse vorgeschritten sind. Daß das Buch nichts wesentliches von dem, was zur Zeit des Erscheinens an wissenschaftlicher Untersuchung des Gegenstandes vorlag, unberücksichtigt lassen würde, war zu erwarten, da ja der Verfasser selbst auf diesem Gebiete lebhaft mitgearbeitet hat. *Bdl.*

A. de Hemptinne. Lumineszenz der Gase[2]). — Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist, festzustellen, wieweit die

[1]) Ber. 31, 2206. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 22—43.

Leuchterscheinungen der Gase in Crookesschen Röhren durch die modernen Anschauungen über das Wesen der elektrischen Entladungen zu erklären sind. Eine *Crookessche Röhre* wurde in einen Glascylinder gestellt, der mit drei übereinanderstehenden Schichten von Schwefelkohlenstoff, Wasser und Öl gefüllt war. Die elektrischen Schwingungen wurden von einer darunter gelegten Platte aus zugeführt, die mit *Teslaströmen* gespeist wurde. Den anderen Pol bildete ein weit davon entfernter Kugelkondensator. Die Röhre leuchtete in ihrer ganzen Länge auf, nur wenn dem Wasser ein Quantum eines Elektrolyten zugesetzt wurde, bildete sich eine entsprechend dunkle Zone in der Röhre. Es ist dies ein Beweis für die Poyntingsche Hypothese, nach welcher die Schwingungen von seitwärts, senkrecht zur Achse der Röhre eindringen. Die Crookes-Röhre wurde ferner in ein inneres Gefäß mit Wasser gestellt, das ein äußeres, mit Alkohol gefülltes umschloß. Nach Maxwell ist die Energie des Feldes proportional der Dielektrizitätskonstante des Mediums. Die Lichtwirkung war daher in diesem Falle stabiler, d. h. weniger leicht durch einen Elektrolytzusatz zum Wasser auszulöschen, als wenn das äußere Gefäß Äther enthielt. Die zum Auslöschen erforderlichen Konzentrationen der wässerigen Lösungen bildeten einen Maßstab für die Erregbarkeit der Röhre. Es wurde gefunden, daß es bei dem Elektrolytzusatz nicht auf die chemische Natur desselben, sondern nur auf die elektrische Leitfähigkeit, d. h. Zahl und Beweglichkeit der Ionen ankommt. Die Erregbarkeit der Röhre nahm ab mit wachsendem *Abstand der Platte*, doch schwächer, als einfacher Proportionalität entsprach. Die Erregbarkeit war dem *Drucke* in der Röhre umgekehrt proportional und bei verschiedenen Gasen (Brom, Chlor, Sauerstoff, Wasserstoff) um so größer, je kleiner das *Molekulargewicht des Gases*, je größer also die Beweglichkeit der Gasmoleküle war. Eine Steigerung der *Temperatur* erhöhte die Erregbarkeit. Als letzten Grund dieser Erscheinungen nimmt de Hemptinne Beziehungen an zwischen dem Molekül und der umgebenden Ätherhülle. Alle Faktoren, welche die Beweglichkeit des Moleküls vermehren (Temperatursteigerung, kleines Molekulargewicht) befördern die Lumineszenz. Die Druckzunahme vermindert dieselbe, weil die Schwingungsamplituden dadurch verkleinert werden. *R.*

A. Andreocci. Über einen Zusammenhang zwischen der optischen Isomerie und der Tribolumineszenz[1]). — Gelegentlich

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 516—519.

eines Studiums der *Santoninderivate* konnte Andreocci einen Zusammenhang konstatieren zwischen der *optischen Isomerie* und der *Triboluminescenz*, die beim Reiben der Kristalle im Dunkeln entstand. Die Beobachtungen sind naturgemäß nicht mit großer Genauigkeit anzustellen, doch können sie immerhin als Grundlage der folgenden qualitativen Regeln dienen, da keine einzige Ausnahme vorkam. Zwei entgegengesetzt optisch aktive Isomere waren stets im gleichen Maße triboluminescent, die entsprechende racemische Verbindung dagegen niemals. Desmotrope, optisch aktive Isomere zeigten verschieden starke Triboluminescenz. Die doppelt-aktiven Formen, welche aus dem Zusammentreten zweier gleichsinnig optisch aktiver Moleküle entstehen, können in verschiedenem Grade triboluminescent sein. Andreocci ist der Ansicht, daß die Triboluminescenz das Resultat molekularer Umlagerungen darstellt. Man kann diese Erscheinung mit Vorteil benutzen, um racemische Verbindungen von den optisch aktiven Isomeren zu unterscheiden. *R.*

Thomas Tommasina. Der Nachweis der Fluoreszenz von Aluminium und Magnesium in Wasser und Alkohol unter der Einwirkung der Ströme der Induktionsspule[1]). — Aluminium und — schwächer — Magnesium, die sich in Wasser (rein oder angesäuert) oder Alkohol befinden, fluoreszieren beim Durchgang des elektrischen Funkens, wenn sie die Anode bilden. Nach dem Verfasser kommt die Erscheinung dadurch zustande, daß sich eine dünne, stark dielektrische Oxydschicht bildet. Der Durchgang des elektrischen Funkens durch die Oxydschicht wäre die direkte Ursache der Fluoreszenz. *Op.*

Auguste und Louis Lumière. Der Einfluß sehr tiefer Temperaturen auf die Phosphoreszenz[2]). — Die in einer früheren Veröffentlichung gemachten Angaben über Phosphoreszenz, die im Einklang stehen mit den Untersuchungen Dewars, werden von den Verfassern dahin erweitert, daß die Temperaturerniedrigung, die zum Aufhören der Phosphoreszenz nötig ist, um so größer sein muß, je stärker die anfängliche Phosphoreszenz war. Belichtet man einen phosphoreszierenden Körper bei gewöhnlicher Temperatur, so sendet dieser Körper vom Augenblick der Erregung Lichtenergie aus. Daher ist das Phosphoreszenzvermögen eines Körpers viel stärker, wenn man bei tiefen Temperaturen belichtet. Man kann so Substanzen untersuchen, deren Phosphoreszenz sehr kurze Zeit dauert. Man kühlt sie ab, belichtet

[1]) Compt. rend. 129, 957—959. — [2]) Daselbst 128, 549—552.

sie und erwärmt sie dann allmählich. Die Wirkung der verschiedenen Strahlen ist bei —191° und +15° die gleiche. X-Strahlen erregen die Phosphoreszenz bei —200° wie leuchtende Strahlen. Die Substanzen phosphoreszieren aber erst beim Erwärmen. Fluoreszierende Körper leuchten in flüssiger Luft unter der Einwirkung der X-Strahlen wie bei gewöhnlicher Temperatur. *Op.*

Rodriguez Mourelo. Neue Versuche über den Einfluß des Mangans auf die Phosphoreszenz von Schwefelstrontium[1]. — Verfasser untersucht den Einfluß, den ein Zusatz von Wismutsubnitrat und Mangancarbonat auf die Phosphoreszenz von Schwefelstrontium ausübt. *Op.*

R. Luther. Studien über umkehrbare photochemische Prozesse[2]. — In den meisten Fällen, wo Licht chemisch wirksam ist, beschleunigt es an und für sich freiwillig verlaufende chemische Vorgänge. Es sind aber auch Fälle bekannt, wo unter dem Einfluß des Lichtes chemische Gleichgewichte gestört werden, wo das Licht also Arbeit leistet. Diese bisher experimentell wie theoretisch nur wenig untersuchten *„umkehrbaren" photochemischen Vorgänge* beanspruchen aber um so mehr Interesse, als sie allein nur den Schlüssel geben können zur Erkenntnis der Beziehungen, welche bei der *Umwandlung von strahlender Energie in chemische* obwalten. Der spezielle umkehrbare photochemische Vorgang, mit dem sich die vorliegende Arbeit beschäftigt, besteht im Dunkelwerden von *Silberhaloiden* im Licht unter Ausscheidung des *Halogens.* Je nach der Konzentration der Halogene und der Lichtstärke geht der Vorgang entweder in dem einen oder dem anderen Sinne vor sich. Zu jeder Lichtstärke gehört also eine ganz bestimmte Konzentration resp. ein bestimmter Druck des Halogens, welche die Schwärzung im Licht gerade aufheben. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß mit *Silberhaloid* bedeckte Glasplatten in Berührung mit *Halogenlösungen* dem Lichte exponiert und der Grad der Schwärzung festgestellt wurde. Die bei den Versuchen erhaltenen Resultate faßt Luther in folgender Weise zusammen: Eine Theorie der umkehrbaren photochemischen Vorgänge läßt sich auf Grund der geometrischen Optik, des Stefanschen Gesetzes und der Energetik aufbauen. Die Theorie führt zu dem Resultat, daß die hinreichende und notwenige Bedingung für die Lichtempfindlichkeit eines chemischen Gleichgewichtes die ist, daß

[1]) Compt. rend. **129**, 1236—1238. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **30**, 628—680.

$$\Sigma(l-1)V.\alpha \text{ oder } \sum \frac{n^3-1}{\alpha}\alpha M \gtrless 0$$

ist (wo l das Lösungsvermögen für strahlende Energie, n der Brechungsexponent, V das Molekularvolum, M das Molekulargewicht, d das spezifische Gewicht, α der Molekularkoeffizient in der chemischen Gleichung des Vorganges). Ein im Dunkeln bestehendes Gleichgewicht wird durch Belichtung zugunsten der Seite mit größerem $\Sigma\,\alpha\,V.(l-1)$ verschoben. Die Änderung des Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten einer Reaktion soll nach der Theorie proportional der Lichtstärke sein, die Versuche bestätigen dies aber nicht. Die Änderung der Affinität der Reaktion ist nicht proportional der Lichtstärke aber auch nicht proportional dem Logarithmus derselben. Daneben wurde im speziellen Falle festgestellt, daß die Existenz der Verbindungen Ag_2Br und Ag_2Cl im hohen Grade wahrscheinlich ist, unwahrscheinlich dagegen die Existenz von Verbindungen der Formen Ag_3X_2 und Ag_4X_3, sowie von festen Lösungen zwischen Ag_2X und AgX. Sowohl das latente Bild, wie auch das sichtbare, welche durch Belichten von Chlor- und Bromsilber bei Anwesenheit organischer Substanzen auftreten, bestehen wahrscheinlich aus Ag_2Cl und Ag_2Br. Die Oxydationspotentiale für den Übergang der verschiedenen Oxydationsstufen eines Stoffes ineinander stehen in einem bestimmten Verhältnis. *R.*

Ferdinand G. Wiechmann. Photokristallisation[1]). — Verfasser hat die Einwirkung des Lichtes auf die Kristallisation von Invertlösungen (sauer und neutral) untersucht. Die Lösungen wurden in bekannter Weise durch Invertieren der Rohrzuckerlösungen mit verdünnter Salzsäure hergestellt. Der Einfluß des Lichtes äußert sich dahin, daß bei stärkerer Belichtung eine stärkere Kristallisation stattfindet, während eine solche im Dunkeln fast ganz unterbleibt. Das auskristallisierte Produkt stellt nach dem Verfasser nicht, wie man bis jetzt angenommen, ein molekulares Gemisch von Lävulose und Dextrose dar, sondern eine einheitliche Verbindung, welche Verfasser mit dem Namen „Invertose“ belegt. *Op.*

W. Marckwald. Über Phototropie[2]). — Als Phototropie bezeichnet Verfasser die Zustandsänderung durch Lichtwirkung, welche dadurch charakterisiert ist, daß sie nach der Belichtung je nach der Temperatur schneller oder langsamer wieder ver-

[1]) Chem. News 80, 216—217, 225—227, 236—237. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 140—145.

schwindet und nicht auf einer Polymerisation oder einer Umlagerung der Atome im Molekül beruht. Verfasser hat die Erscheinung am Chlorid des Chinochinolins, das aus der Phenylpyridyldicarbonsäure dargestellt wurde, genauer studiert. Wird das gelbe Salz, das mit 3 Mol. Wasser kristallisiert, auf dem Dampfbade entwässert, so erhält man ein gelbes Kristallpulver, welches sich im Lichte intensiv grün färbt. Die Farbe geht im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur etwa in einem Tage, bei 90° momentan in die ursprüngliche zurück. Die Geschwindigkeit der Lichtwirkung ist von der Intensität und der Wellenlänge des Lichtes abhängig. Diffuses Tageslicht bringt erst nach einigen Minuten, direktes Sonnenlicht in wenigen Sekunden eine deutliche Farbenänderung hervor. Unter der Einwirkung von rotem Licht zeigt sich die Erscheinung nicht, in grünem schwach, in violettem intensiv. Phosphoreszenzerscheinungen zeigt die belichtete Substanz nicht. Ähnliches Verhalten wie das Chlorid des Chlorchinolins zeigt das zuerst von Linke dargestellte β-Tetrachlor-α-ketonaphtalin, dessen farblose Kristalle sich unter der Einwirkung des Lichtes rotviolett färben. Die Kristalle werden im Lichte pleochroitisch, in dem die Kristalle nur in einer Richtung gefärbt, in den beiden anderen farblos erscheinen. Verfasser gelang es, eine allotrope Modifikation der Verbindung zu finden, die gegen Licht unempfindlich ist, sich jedoch leicht in die lichtempfindliche Modifikation verwandelt. (Kristallographisch wurden beide phototrope Substanzen nicht untersucht.) *Op.*

Heinrich Biltz. Farbwechsel belichteter Substanzen [1]. — Veranlaßt durch die Veröffentlichung Marckwalds teilt Verfasser mit, daß Benzaldehydphenylhydrazon, Cuminilosazon, die beiden Anisilosazone sowie die beiden Piperilosazone ebenfalls phototrope Substanzen sind. Die gelben oder grauweißlich gelben Körper werden beim Belichten rot bezw. orangerot. *Op.*

Paul Rohland. Über einige Reaktionen im direkten Lichte [2]. — Verfasser beschreibt verschiedene Umwandlungen, welche sich teils unter dem Einfluß des Lichtes allein, teils sowohl unter dem Einfluß des Lichtes wie unter dem von Agentien vollziehen und erklärt sie mit Hilfe der Dissoziationstheorie und des Massenwirkungsgesetzes. Cuprochlorid färbt sich — und zwar das mit Wasser befeuchtete Salz rascher — unter dem Einfluß des Lichtes violett bis dunkelblau. Während Cuprobromid im

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **30**, 527—528. — [2]) Chemikerzeit. **23**, 567, 581—582.

diffusen Lichte sich nur wenig ändert, färbt es sich, den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, deutlich blau. Da sich die Lösungstendenz dieses Körpers gegen eine verdünnte Chlornatrium- oder Natriumhyposulfitlösung um ein beträchtliches verringert hat, so muß er als eine physikalische Modifikation des Cuprobromids aufgefaßt werden. — Dem bestimmenden Einfluß von direktem Licht und Agentien zugleich unterliegt eine ätherische Cuprichloridlösung. Die gelblichgrüne Lösung entfärbt sich unter den Wirkungen beider und wird teilweise zu Cuprochlorid entladen. — Eine Lösung von Quecksilberchlorid verwandelt sich teilweise unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen unter Bildung von Salzsäure zu Mercurochlorid. Durch Zusatz eines Salzes, welches stark in Chlorionen dissoziiert ist, kann diese Zersetzung verhindert werden. — Ähnlich wie auf Cuprichlorid wirken Licht und Wasser auf eine ätherische Lösung von Ferrichlorid, das sich teilweise in Ferrochlorid verwandelt. *Op.*

Auguste und Louis Lumière. Die Wirkung des Lichtes bei tiefen Temperaturen [1]. — Über die Natur des latenten Bildes entstehen zwei Theorien; nach der einen ist die Einwirkung des Lichtes auf die Halogensalze eine rein physikalische, nach der anderen handelt es sich um eine chemische Umsetzung. Ist letztere Anschauung die richtige, so muß bei tiefen Temperaturen, da hier die chemischen Reaktionen verzögert werden, sich dies auch bei der photographischen Platte zeigen. Als eine photographische Platte bei — 191° — der Temperatur der flüssigen Luft — belichtet wurde, konnte durch Entwickelung auf ihr keine Veränderung beobachtet werden. Um ein Bild auf der Platte hervorzubringen, muß man bei dieser Temperatur 350- bis 400 mal länger exponieren. Die flüssige Luft an und für sich verändert die Natur des latenten Bildes nicht im geringsten, denn als eine bei gewöhnlicher Temperatur belichtete Platte auf — 191° abgekühlt wurde, konnte das Bild leicht auf ihr nach dem Erwärmen wieder entwickelt werden. Diese Erscheinung spricht für die chemische Theorie. Kühlt man phosphoreszierende Körper ab, so hört ihr Phosphoreszenzvermögen auf; es tritt aber beim Erwärmen wieder ein. *Op.*

J. Precht. Die chemische Wirkung des roten Lichtes [nach Versuchen von Precht und Heilbronner] [2]. — Verfasser gelangt zu folgenden Resultaten: Die chemische Wirkung des roten Lichtes, gemessen durch die mit dem Lummer-Brodhunschen

[1]) Compt. rend. 128, 359—361. — [2]) Arch. wiss. Phot. 1899, S. 187—192.

Photometer bestimmten Absorptionskoeffizienten der entwickelten Platten, ist in 8 m Abstand von der Lichtquelle nur etwa zwei Drittel von der in 1 m Abstand, bei gleichen Werten des Produktes $i \times t$. In 8 m Abstand ist die chemische Wirkung der Zeit proportional, es gilt also das Bunsen-Roscoesche Gesetz; in 1 m Abstand zeigen sich starke Abweichungen, bis 7 Proc., und zwar wächst für kleine Werte des Produktes $i \times t$ die chemische Wirkung langsamer, als dem Gesetze entspricht, für große schneller. Zum Schlusse sucht Verfasser auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie eine Erklärung für diese Abweichung zu geben. *Op.*

J. Waterhouse. Notiz zur Einwirkung des Lichtes auf metallisches Silber [1]). — Legt man auf eine versilberte Glasplatte, auf ein Silberblatt oder -folie oder eine Daguèrreotypplatte eine Marke, so bekommt man durch Belichtung ein Bild. Das Bild kann rasch durch Quecksilberdämpfe oder Eintauchen in eine saure Lösung eines Eisen- und Silbersalzes entwickelt werden. Es ist so möglich, den Daguèrreotypprozeß auszuführen, ohne die Platte zu jodieren. Kupfer und zweifellos andere Metalle besitzen die gleiche Eigenschaft der Lichtempfindlichkeit. *Op.*

R. Ed. Liesegang. Das „latente" photographische Bild [2]). — Nach einer kritischen Beleuchtung verschiedener Theorien über das latente Bild gibt Verfasser folgende Erklärungsweise. Unter dem Einfluß des Lichtes werden die zu größeren Komplexen vereinigten Silbermoleküle sich teilweise in Silberbromür verwandeln. (Verfasser betont die Wichtigkeit des Umstandes, daß in der Platte das Licht nur von einer Seite wirkt.) Der alkalische Entwickler reduziert das Silberbromür zu Metall, indem er das Brom vollkommen wegnimmt. Im Augenblick des Entstehens vereinigt sich das metallische Silber mit dicht daneben liegendem unverändertem Silberbromid zu Bromür. Das neu entstandene Silberbromür wird dann wieder zu Metall reduziert und dieses Spiel dauert so lange, bis alles Bromid in Metall verwandelt ist. Verfasser hebt die Eigentümlichkeiten der Körper im statu nascendi hervor, ein Zustand, der bei photographischen Prozessen besonders lange andauern soll, weil sie sich in Gallerten abspielen. *Op.*

Rich. Abegg. Die Silberkeimtheorie des latenten Bildes [3]). — Für die Silberkeimtheorie spricht der Umstand, daß durch Baden exponierter Platten in verdünnter Salpetersäure der entwickelbare Lichteindruck nahezu verschwindet, während die als

[1]) Chem. News 80, 161. — [2]) Chemikerzeit. 23, 4—5. — [3]) Arch. wiss. Phot. 1899, S. 15—19.

Subhaloide aufgefaßten Körper gegen verdünnte Salpetersäure ziemlich beständig sind. Nach den Versuchen von Eder entwickelt sich eine unbelichtete Platte an denjenigen Stellen, wo sie mit reinem Silberdraht in Berührung gebracht wird. Hier ist also das metallische Silber die Ursache einer weitgehenden Reduktion des völlig intakten Halogensilbers. Nach Abegg wird ein mit unbelichteter Emulsion übergossenes Negativ durch Entwickelung gekräftigt und ein Bild in einer unbelichteten Emulsionsschicht entwickelt, die über eine exponierte Platte vor ihrer Entwickelung gegossen ist. Beide Beobachtungen lassen sich nur mit Hilfe der Silberkeimtheorie erklären. Der Reifungsprozeß, welcher die Emulsion empfindlich macht, ist eine durch die schwache Reduktionswirkung der Gelatine verursachte Silberkeimbildung. Die Annahme, daß das Reifen in einer Modifikationsänderung des Bromsilbers besteht, ist nach Ostwald deswegen ausgeschlossen, weil dieselbe spontan verläuft und deswegen nur eine stabilere, also weniger zersetzliche Modifikation erzeugen könnte. Die Entwickelbarkeit einer direkt nach der Exposition ausfixierten Platte (physikalische Entwickelung) ist auf Grund der Silberkeimtheorie so zu erklären, daß die durch Belichtung entstandenen Silberkeime vom Fixiersalz nicht gelöst werden und also in einer silberabscheidenden Flüssigkeit genau dieselbe silberanziehende Wirkung äußern, wie sie es bei der gewöhnlichen Entwickelung einer unfixierten Platte tun. Die Silberkeime werden also bereits durch das Licht, und nicht, wie die Subhaloidtheorie annimmt, erst durch den Entwickler gebildet. *Op.*

A. Rich. Abegg. Eine Theorie der photographischen Entwickelung [1]. — Unter der Annahme, daß die in der Zeiteinheit durch den Entwickler abgeschiedenen Silberkeime an Zahl proportional sind den an der betreffenden Stelle im Augenblick vorhandenen Keimen, kommt Verfasser zu Beziehungen zwischen Belichtung und Belichtungskeimzahl, zwischen letzterer und Entwickelungskeimzahl. Verfasser stellt weiter fest, daß die Verschiedenheit der Schwärzung an verschieden belichteten Stellen nicht durch eine Verschiedenheit der Korngröße, sondern der Kornzahl bedingt ist. *Op.*

Rich. Abegg und C. Herzog. Sensibilisationsversuche mit metallischem Silber [2]. — Verfasser untersuchen, ob nicht die durch den Reifungsprozeß entstehenden Silberkeime auf andere Weise ersetzt werden könnten, d. h. ob sich nicht iene Steigerung

[1]) Arch. wiss. Phot. 1899, S. 109—114. — [2]) Daselbst, S. 114—116.

der Empfindlichkeit durch einen künstlichen Zusatz von Silberkeimen zu ungereifter Emulsion erreichen lasse. Die nach Bredig durch Zerstäuben von Silberdraht unter Wasser im elektrischen Lichtbogen erhaltenen äußerst feinen Suspensionen sowie das offizinelle „Argentum Credé“ äußern keinen merklichen Einfluß. Als Suspensionen von molekularem Silber, wie sie durch Reduktion von Chlorsilber auf nassem Wege erhalten werden, verwandt wurden, zeigte es sich, daß die Entwickelbarkeit der unbelichteten Platten bedeutend erhöht war. Bei belichteten Platten zeigte sich nur ein Einfluß bei bis zur Hochempfindlichkeit gereiften Platten, indem hier, abgesehen von einer Beschleunigung des chemischen Schleiers, sich die Platte nach Keimzusatz meist rascher entwickelte. *Op.*

Karl Schaum. Über die Silberkeimwirkung beim Entwickelungsvorgang[1]. — Gewisse photographische Vorgänge, wie die Silberverstärkung eines Negativs, die physikalische Entwickelung u. s. w. beruhen auf der Tatsache, daß sich an den bereits vorhandenen Silberkeimen das aus dem Entwickler sich abscheidende metallische Silber absetzt. Verfasser sucht diese Vorgänge mit Hilfe der Übersättigungserscheinungen zu erklären. Bei der Wiederholung der Ederschen Versuche über die Kontaktwirkung von Silber erhielt Verfasser ein negatives Resultat. *Op.*

V. Schumann. Zur Theorie des latenten Bildes[2]. — Verfasser ist es gelungen, eine Glasplatte mit einer Bromsilbergelatineschicht zu überziehen, die ihre Entwickelungsfähigkeit nicht einbüßt, wenn man sie vor der Entwickelung in rauchender Salpetersäure badet. Auch das fixierte Bild löst sich in ihr nicht vollständig auf. Aus diesen Versuchen schließt Verfasser, daß das latente Bild keinesfalls aus metallischem Silber und auch das fixierte Bild nur zum Teil aus solchem besteht. *Op.*

G. Mercator. Silberkeim- oder Subhaloidtheorie[3]. — Verfasser wendet sich gegen Abeggs Ausführungen zur Silberkeimtheorie. Beim Belichten einer Bromsilberplatte entsteht nach der Subhaloidtheorie unter Bromentwickelung ein Subhaloid. Dies wird bewiesen dadurch, daß durch Zuführung von Brom (Baden in Bromkaliumlösung) zu der belichteten Platte der Lichteindruck vollkommen verschwindet, indem sich das Subbromid wieder in das Bromid verwandelt. Silber, das nach der Keimtheorie durch das Licht erzeugt wird, verwandelt sich durch Baden in Brom-

[1]) Arch. wiss. Phot. 1899, 139—141. — [2]) Daselbst, S. 153. — [3]) Daselbst, S. 199—205.

kalium nicht in Bromid. Das beweist nach dem Verfasser die Tatsache, daß ein frisch entwickeltes, fixiertes Negativ durch Baden in Bromkalium sich nicht verändert. — Nach dem Verfasser können außer Salpetersäure viele Säuren, die metallisches Silber nicht lösen, im belichteten Bilde den Lichteindruck verwischen. — Die Silberkeimtheorie vermag die Solarisation nicht zu erklären. Gegen die Abeggsche Deutung des als „Bildübertragung" bekannten Abneyschen Versuches sprechen die Versuche mit Kollodiumplatten, die mit Cyaninblau gefärbt sind. *Op.*

J. M. Eder. Silbersubbromid im latenten Lichtbilde auf Bromsilber und die Silberkeimtheorie[1]). — Verfasser wendet sich in beiden Veröffentlichungen gegen die Silberkeimtheorie, insbesondere gegen die Ausführungen Abeggs. Beim Baden von Bromsilber-Collodiumplatten in verdünnter Salpetersäure entstand ein wenn auch schwach entwickelungsfähiges Negativ. Weiter erklärt Verfasser den von ihm selbst angestellten Versuch, wonach der Kontakt lichtempfindlicher Bromsilberschicht mit metallischem Silber im Entwickler ohne Belichtung Schwärzung hervorruft, durch eine einfache Druckwirkung. *Op.*

Rich. Abegg. Silberkeim- oder Subhaloidtheorie[2]). — Auch nach den Versuchen Eders wird beim Baden in verdünnter Salpetersäure zum mindesten ein Teil des Lichteindruckes entfernt, was nur der Fall sein kann, wenn hier metallisches Silber vorliegt. Die Subhaloidtheorie muß zur Erklärung der Solarisation noch ein hypothetisches Oxybromid annehmen, während doch nach den Versuchen Luggins die Solarisation auch bei Ausschluß von Sauerstoff stattfinden kann. Nach der Silberkeimtheorie kommt die Solarisation dadurch zustande, daß durch die sehr starke Belichtung sich so viel metallisches Silber ausscheidet, daß es das Halogensilberkorn, aus dem es entstand, dicht umkleidet und dadurch der Einwirkung des Entwicklers entzieht. Verfasser widerlegt dann noch die übrigen Einwürfe Mercators gegen die Silberkeimtheorie. *Op.*

R. Luther. Vorläufige Notiz über die Natur des latenten Bildes und den sogenannten Ederschen Versuch[3]). — Nimmt man Silberpulver und behandelt es nach und nach mit Chlormengen, welche jedesmal nur etwa ein Zehntel der Menge betragen, die zur Bildung von $AgCl$ erforderlich ist, bestimmt nach jedem Zusatz elektromotorisch das Oxydationspotential des übrigbleibenden

---

[1]) Phot. Corr. 1899, S. 276—279, 332—333. — [2]) Arch. wiss. Phot. 1899, S. 268—272. — [3]) Daselbst, S. 272—274.

Chlors und zeichnet eine Kurve, in der die Oxydationspotentiale die Ordinaten, die Prozente chlorierten Chlors die Abcissen bilden, so erhält man eine Kurve aus nahezu zwei horizontalen Stücken, die bei 50 Proz. Ag (entsprechend der Verbindung Ag_2Cl) durch eine fast vertikale Linie verbunden sind. Die beiden horizontalen Stücke entsprechen mithin den Übergängen von Ag in Ag_2Cl und von Ag_2Cl in AgCl. Die entsprechenden Potentiale liegen bei 0,55 und 1,45 Volt. Mit Silber und Brom hat die Kurve eine ähnliche Gestalt. Die Potentiale liegen bei 0,40 und 1,15 Volt. Die Subsalze sind also existenzfähig. Aus der Bestimmung der Oxydationspotentiale folgt, daß nur Oxydationsmittel mit einem höheren Oxydationspotential, wie 1,45 bezw. 1,15, die Subhaloide in die Haloide verwandeln können. Verfasser stellt sich derartige Oxydationslösungen von verschiedenem Potential durch Zusatz der Halogensäure zu Chromatlösungen her und findet, daß die Lösungen mit einem Oxydationspotential von unter 1,45 bezw. 1,15 Volt das latente Bild nicht angreifen, die mit höherem Potential es schwächen. Das latente Bild besteht also, wenigstens bei Abwesenheit von Gelatine, aus Silbersubhaloid. — Bezüglich des Ederschen Versuches teilt Verfasser mit, daß ein Stück Silbermetall, nur wenn es mit Druck auf die Platte gelegt wird, ein entwickelbares Bild liefert. Einen guten Differentialversuch liefert das Einreiben einer angefeuchteten Bromsilbergelatineplatte einerseits mit Quarzpulver, andererseits mit Silberpulver. Nur wo das Silberpulver sich befand, erhält man nach der Entwickelung eine Schwärzung. *Op.*

Eugen Englisch. Über die Einwirkung von Brom auf das latente Bild[1]. — Verfasser belichtet die eine Hälfte einer Platte streifenweise, badet die ganze Platte in konzentrierter, wässeriger Bromlösung, wäscht zwei Stunden, badet in Alkohol, trocknet und belichtet sodann die zweite Hälfte der Platte. Auf der ganzen Platte ist kein Bild entwickelbar. In der Schicht ist also Brom unauswaschbar zurückgeblieben. Nach der Silberkeimtheorie würde der direkt im Licht gebildete Silberkeim, nach der Subhaloidtheorie würde das Subhaloid zum Haloid bromiert werden, wenn die Flüssigkeit die Schicht benetzt; nach der Strukturtheorie endlich würde der erst im Entwickler entstehende Silberkeim sich mit dem anwesenden Brom verbinden. Genau dieselbe Argumentation läßt sich anwenden, wenn man den Ederschen Bromversuch betrachtet; das zurückgebliebene Brom wirkt erst dann auf

[1]) Arch. wiss. Phot. 1899, S. 282—284.

die Bildsubstanz, wenn der Entwickler den Silberkeim bildet. Der Edersche Versuch kann also nicht mehr als entscheidend zwischen den Theorien angesehen werden. *Op.*

Otto Wiener. Eine Beobachtung von Streifen beim Entwickeln belichteter Daguèrrescher Platten mit keilförmiger Jodsilberschicht [1]). — Die vom Verfasser früher [2]) ausgesprochene Vermutung, daß bei der Daguèrreotypie stehende Lichtwellen unerkannterweise eine Rolle spielen, wird bestätigt durch eine Notiz Daguèrres, nach der eine ganz bestimmte Farbentönung (goldgelb) des Jodsilbers für die Einwirkung des Lichtes besonders empfindlich sei. Um zu entscheiden, ob aus dieser Notiz auf eine bei wachsender Jodsilberschicht periodisch wechselnde Empfindlichkeit der Platte geschlossen werden darf, erzeugt Verfasser auf einer Silberplatte mit einer Glasröhre in bekannter Weise einen Jodsilberdoppelkeil. Die Platte wurde mit dem Spektrum einer Bogenlampe belichtet, durch Quecksilberdämpfe entwickelt und mit unterschwefligsaurem Natron ausfixiert. Es entstehen bis zu drei durch kräftigen Quecksilberniederschlag entstandene Streifen, die eine bei zunehmender Dicke der Jodsilberschicht periodisch schwankende Lichtempfindlichkeit mit drei Maxima besitzen. Diese Maxima liegen an den Stellen, wo die an der hinteren und vorderen Grenze der Jodsilberschicht zurückgeworfenen Wellen beim Austritt in Luft entgegengesetzte Phase haben. Da die elektrische Kraft der Lichtwelle bei Zurückwerfung in Luft an Jodsilber die Phasenänderung von einer halben Wellenlänge erleidet, so haben an jenen Stellen die an der hinteren Jodsilbergrenze zurückgeworfene und die ankommende Welle in der Oberfläche gleiche Schwingungsphasen, d. h. dort liegen für die elektrische Kraft die Bäuche der stehenden Lichtwellen. Die Daguèrresche Platte besitzt also allemal dann ein Maximum der Empfindlichkeit, wenn die Bedingungen für die Reduktion des Jodsilbers zu Silber möglichst günstig sind, d. h. wenn ein Bauch der stehenden Lichtwellen in der von Luft berührten Oberfläche der Jodsilberschicht liegt. *Op.*

Hermann Scholl. Über Veränderungen von Jodsilber im Licht und den Daguèrreschen Prozeß [3]). — Verfasser gelangt zu folgenden Resultaten: Die Trübung, welche Platten von reinem Jodsilber im Lichte erfahren, wird nicht verursacht durch eine chemische Änderung, sondern durch eine mechanische Zerteilung

[1]) Ann. Phys. 68, 145—148. — [2]) Daselbst 40, 204. — [3]) Daselbst 68, 149—182; Arch. wiss. Phot. 1899, S. 241—260.

der belichteten Schicht; das Endprodukt ist also wieder reines Jodsilber. Dieser Prozeß erfordert die katalytische Mitwirkung oxydierender Substanzen, z. B. Sauerstoff oder Jod. Bei der Belichtung von Jodsilberschichten mit Silberunterlage findet eine Jodierung dieser letzteren zu Jodsilber und zugleich eine von der äußeren Oberfläche nach unten fortschreitende Reduktion des Jodsilbers zu Silber statt; auch bei diesem Prozeß wirkt der Sauerstoff der Luft katalytisch mit. Die Entwickelungsfähigkeit Daguèrrescher Platten ist bedingt eben durch das an der Oberfläche befindliche reduzierte Silber. Die Daguèrresche Platte besitzt dann eine maximale Empfindlichkeit, wenn die Bedingungen zur Reduktion des Jodsilbers zu Silber möglichst günstig sind, d. h. wenn ein Bauch der stehenden Lichtwellen in der von Luft berührten Oberfläche der Jodsilberschicht liegt. — Im Inneren der Schicht ist die Entwickelungsfähigkeit bedingt nicht durch die lokalen Werte der Lichtintensität, sondern durch die an der Oberfläche vorhandenen. — Eine zwischen zwei durchsichtigen Platinspiegeln eingeschlossene Jodsilberschicht wird bei Bestrahlung mit violettem Licht Sitz einer elektromotorischen Kraft, deren Richtung anzeigt, daß das Jod mit dem Licht wandert, also Stellen geringer Lichtintensität aufsucht. Ein ähnliches Bestreben des Jods kann unter Umständen erkannt werden durch das verschiedene Verhalten, welches anjodierte Silberschichten beim Belichten von der Silber- bezw. Jodsilberseite aus zeigen. *Op.*

Otto Wiener. Ursache und Beseitigung eines Fehlers bei der Lippmannschen Farbenphotographie, zugleich ein Beitrag zu ihrer Theorie [1]). — Wenn man eine Photographie des Spektrums nach Lippmann, mit Bromsilbergelatine und unter Anwendung von Farbstoffsensibilatoren hergestellt, einmal von der Schichtseite, und dann von der Glasseite aus in senkrecht zurückgeworfenem Lichte betrachtet, so beobachtet man von den beiden Seiten aus an derselben Stelle der Platte verschiedene Farben. Diese Erscheinung kommt dadurch zustande, daß die an der Oberfläche der Schicht zurückgeworfene Lichtwelle zur Interferenz mit den an den Elementarspiegeln zurückgeworfenen Wellen kommt. Verfasser gibt eine theoretische Ableitung für diese Erklärung und stellt verschiedene Theorien zu ihrer Erklärung auf. *Op.*

K. Schwarzschild. Über Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine [2]). — Bei der Bestimmung von

[1]) Ann. Phys. 69, 488—530. — [2]) Phot. Corr. 1899, S. 109—112.

Sternhelligkeiten auf photographischem Wege hat Verfasser bedeutende Abweichungen vom Bunsen-Roscoeschen Gesetz gefunden und gelangt zu folgendem Satz: Lichtquellen verschiedener Intensität I ergeben bei verschiedenen Expositionszeiten t dieselbe Schwärzung, wenn die Produkte $I.t^{0,86}$ gleich sind. Auch bei Vorbelichtung ist das Bunsen-Roscoesche Gesetz für Bromsilbergelatine nicht gültig. Laboratoriumsversuche bestätigen die aus den Sternaufnahmen gefundene Formel. Bei der Bromsilbergelatine wird also um so weniger von der strahlenden Energie für den photographischen Zweck nutzbar, je langsamer die Energie zuströmt. *Op.*

Julius Precht. Neuere Untersuchungen über die Gültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes bei Bromsilbergelatine [1]). — Das Bunsen-Roscoesche Gesetz, dessen Gültigkeit Bunsen und Roscoe für Chlorsilberpapier nachgewiesen haben, hat für Bromsilbergelatine nur innerhalb eines bestimmten Intervalles Gültigkeit und zwar nach Miethe nur dann, wenn die Bromsilbergelatine sich im Zustande des Vorbelichtungsmaximums befindet, d. h. wenn ihr soviel Energie bereits zugeführt ist, als notwendig ist, um einen eben entwickelbaren Eindruck auf der Platte hervorzurufen, einen Energiebetrag, den man photochemische Induktion, Strahlungsempfindlichkeit oder Schwellenwert nennt. Um das Geltungsbereich des Gesetzes festzustellen, hat auf Veranlassung des Verfassers Scheller Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, daß das Gesetz bis zu 35 HMS als gültig angesehen werden kann. Als Einheit der photochemischen Wirkung, deren tausendster Teil mit HMS (Hefner-Meter-Sekunden) bezeichnet wird, gilt die, welche in horizontaler Richtung von der Hefner-Lampe in einer Sekunde auf die Flächeneinheit einer lichtempfindlichen Schicht ausgeübt wird, deren Ebene senkrecht zur Verbindungslinie mit der Flammenmitte der Hefner-Lampe steht und 1 cm von ihr entfernt ist. Weiter ergibt sich aus den Versuchen Schellers, daß die photographische Platte auch Lichtintensitäten verschiedener Wellenlänge summiert und daß Vorbelichtung und Nachbelichtung sich so lange addieren, als diese Beträge unterhalb der Solarisationsgrenze liegen. Zum Schlusse bespricht Verfasser die Arbeit Schwarzschilds, der zu wesentlich anderen Resultaten gelangt ist. *Op.*

Eugen Englisch. Über die Wirkung intermittierender Belichtungen auf Bromsilbergelatine [2]). — Verfasser hat für verschiedene

---

[1]) Arch. wiss. Phot. 1899, S. 11—15, 57—62, 149—151. — [2]) Daselbst, S. 117—131.

Abstände der Hefnerlampe von der Platte die Belichtungszeiten bei kontinuierlicher und bei intermittierender Einwirkung des Lichtes bestimmt, welche gleiche Schwärzungen der Platte liefern. Als Wirkungsgrad wird das Verhältnis der beobachteten Zeiten bestimmt. Er gelangt zu folgenden Resultaten: Die intermittierende Belichtung ergibt einen kleineren photochemischen Effekt als eine gleich lange dauernde, auch bei vorbelichteten Platten, für welche bei intermittierender Belichtung das Bunsen-Roscoesche Gesetz nicht gilt. Der Wirkungsgrad der intermittierenden Belichtung nimmt ab: mit der Intensität des wirkenden Lichtes, mit der Zunahme der Pausenlänge zwischen den Partialbelichtungen, mit der Vermehrung der Partialbelichtungen, bei gleichbleibender Gesamtbelichtungsdauer mit der Abnahme der Empfindlichkeit der Platte, oder mit anderen Worten: mit der Abnahme des Verhältnisses Partialbelichtungsdauer durch Schwellenwert. Die geringere Wirkung der intermittierenden Belichtung hat ihre Ursache 1. in der photochemischen Induktion der Bromsilbergelatine und 2. in einem Verlust an Energie, die Veränderungen in der Schicht hervorbringt, die „abklingen". Der Größe nach sind beide Verluste von derselben Ordnung. Die Empfindlichkeit der Emulsionen ist kein bestimmter Wert, sondern eine Funktion der zugeführten Energiemenge. Zur Erklärung dieser Tatsachen vergleicht Verfasser das Ag–Br-Molekül mit einem unvollkommenen elastischen Körper, auf den Zugkräfte (Lichtintensitäten) verschiedener Stärke einwirken. *Op.*

J. Precht. Photographisches Analogon zum Phänomen von Purkinje[1]. — Versuche des Verfassers, die unternommen wurden zum Zwecke einer exakten Reduktion der photographischen Wirksamkeit der beim Scheiner-Sensitometer benutzten Benzinlampe und der Amylacetatlampe, führten zu folgenden Resultaten: Die relative chemische Helligkeit zweier Lichtquellen ist abhängig von ihrer absoluten Intensität und vom absoluten Wert der Expositionszeit. Vergrößert man die Intensität im Verhältnis 1 zu 4, so erhält man größere Zahlen für die photographische Wirksamkeit der Scheiner-Lampe. Bei gleichem Abstand erhält man für die kleinere Schwärzung, die der kleineren Expositionszeit der höheren Sensitometernummer entspricht, kleinere Intensitäten. Das Verhalten erklärt sich vollständig aus der verschiedenen spektralen Zusammensetzung der verglichenen Lichtquellen und bildet das photographische Analogon zum Phänomen von Pur-

[1]) Arch. wiss. Phot. 1899, S. 277—281, 311—312.

kinje, nach dem zwei gleiche Intensitäten verschiedener spektraler Zusammensetzung nicht mehr gleich sind, wenn man sie in gleichem Verhältnis vergrößert oder verkleinert. Die weitgehende Übereinstimmung zwischen dem optischen Purkinje-Effekt und diesem photographischen Analogon legen den Gedanken nahe, die physiologische Erscheinung auf ein der photographischen Schicht ähnliches Verhalten des Netzhautpigmentes (Sehpurpur) zurückzuführen. — Verfasser empfiehlt zum Zwecke der Sensitometrie die Lampe anstatt mit Benzin mit dem chemisch (und daher auch spektroskopisch) wohl definierten Amylacetat zu füllen. *Op.*

Berthelot. Chemische Einwirkungen infolge der dunklen elektrischen Entladung[1]). — Über diese Arbeit wurde bereits im JB. f. 1898[2]) referiert. *Op.*

A. A. Campbell Swinton. Über die Lichtemission seltener Erden beim Erhitzen durch Kathodenstrahlen im Vakuum[3]). — Von Auer ist schon seit langem festgestellt, daß zu Glühstrümpfen ein Gemisch von 99 Proz. *Thoroxyd* und 1 Proz. *Ceroxyd* geeigneter ist als die reinen Oxyde, die allein nur ein Elftel von der Lichtwirkung des Gemisches ergeben. Da man zur Erklärung der auffallend starken Lichtemission eine katalytische oder chemische Aktion der Flammengase anzunehmen pflegt, schien es Swinton von Interesse, das Leuchten der Oxyde zu studieren, wenn sie bei Ausschluß aller Flammengase zum Glühen gebracht wurden. Als sehr zweckmäßig erwies sich hierzu die schon von Crookes benutzte Anordnung, *Kathodenstrahlen* im luftleeren Raum (etwa 0,00005 Atm.) auf die Oxyde einwirken zu lassen. Die Oxyde wurden zuerst auf Asbestträger gebracht. Wenn diese nur rotglühend waren, leuchteten die Oxyde schon im hellsten weißen Lichte. Später benutzte Swinton Träger aus Baumwollfasern, genau wie sie bei den Glühstrümpfen verwendet werden. Die zu vergleichenden Oxyde wurden unmittelbar nebeneinander exponiert und es ergab sich dabei zunächst, daß Thoroxyd und 1 Proz. Ceroxyd schneller erhitzt wurde und sich schneller abkühlte als reines Thoroxyd. Die Lichtintensität war nur um etwa 5 Proz. größer. Reines Ceroxyd sowie ein Gemisch von 50 Proz. Ceroxyd und Thoroxyd besaßen fast gar keine Leuchtkraft. Die Oxyde färbten sich bei längerer Behandlung mit Kathodenstrahlen, und zwar das Thoroxyd schwarzblau, das Ceroxyd braun. Wenn Luft in

[1]) Ann. chim. phys. **16**, 5—21, 21—31, 31—41, 41—55, 55—67, 67—81. 81—103. — [2]) JB. f. 1898, S. 142. — [3]) Lond. Roy. Soc. Proc. **65**, 115—119.

das Rohr eingelassen wurde, verschwand die Färbung von selbst nach einigen Tagen oder auch sofort an denjenigen Stellen, die von Kathodenstrahlen getroffen wurden. Bei Luftzutritt glühten die gefärbten Oxyde heller als gewöhnlich, was wohl auf die Temperaturerhöhung infolge einer chemischen Aktion der Luft zurückzuführen ist. Bei niederen Drucken zeigte Thoroxyd blaue, Ceroxyd gelbe Fluoreszenz, und zwar lebhafter, wenn die Oxyde vorher durch Kathodenstrahlen gefärbt waren. *R.*

William Sutherland. Kathoden-, Lenard- und Röntgenstrahlen [1]). — Nach dem Verfasser sind die Kathoden- und Lenardstrahlen freie Elektronen, die Trägheit, Ausdehnung u. s. w. besitzen. Die Röntgenstrahlen entstehen durch innere Schwingungen der freien Ionen. *Op.*

J. J. Thomson. Bemerkung zu Sutherlands Abhandlung über Kathodenstrahlen [2]). — Verfasser wendet sich gegen die von Sutherland über die Natur der Kathoden-, Lenard- und Röntgenstrahlen gemachten Ausführungen. *Op.*

M. Hurmurescu. Die Umwandlung der X-Strahlen durch verschiedene Körper [3]). — Treffen X-Strahlen auf verschiedene Körper, so entstehen nach dem Verfasser „transformierte“, nach Sagnac sekundäre Strahlen. Diese durch verschiedene Körper transformierten Strahlen vergleicht Verfasser nach ihrer Fähigkeit, ein Elektroskop zu entladen. Die Strahlen müssen nach der Transformation ein 0,1 mm dickes Aluminiumblech — um die nicht umgewandelten X-Strahlen zurückzuhalten — passieren. Es werden die Zeiten gemessen, die nötig sind, um die Goldblättchen des Elektroskops um einen bestimmten Winkel zusammenfallen zu lassen. Am Schluß der Arbeit stellt Verfasser Beziehungen auf zwischen den Strahlen, die ein Körper absorbiert und denen, die er transformiert. *Op.*

Alexandre Hébert und Georges Reynaud. Ein Photometer für X-Strahlen [4]). — Das Photometer für X-Strahlen ist im wesentlichen eine modifizierte Form des Kolorimeters von Duboscq. Die aus einer Crookesschen Röhre kommenden Strahlen passieren zwei Gefäße, die mit den Flüssigkeiten gefüllt sind, deren Absorption für X-Strahlen verglichen werden sollen. In jedem Gefäß befindet sich ein Glastaucher, der unten durch einen nach dem Inneren des Tauchers gerichteten Lichtschirm ge-

[1]) Phil. Mag. 47, 269—284. — [2]) Daselbst, S. 415—417. — [3]) Compt. rend. 128, 422—425. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 21, 392—394.

schlossen ist. Die Intensität des Fluoreszenzlichtes wird verglichen, und zwar wird die Dicke der zu passierenden Schicht in dem einen Gefäße durch Verschiebung des Tauchers so lange geändert, bis die Intensität auf beiden Schirmen gleich ist. *Op.*

Alexandre Hébert und Georges Reynaud. Studien über die spezifische Absorption der X-Strahlen durch Metallsalze[1]). — Mit dem oben beschriebenen Photometer haben die Verfasser eine große Anzahl von wässerigen Salzlösungen untersucht und finden, daß bei den Chloriden und Nitraten die Absorption mit steigendem Atomgewicht zunimmt. *Op.*

J. Precht. Gesetz der photographischen Wirkung der Röntgenstrahlen[2]). — Aus den Versuchen des Verfassers ergibt sich, daß die Schwärzung einer photographischen Platte um gleichviel zunimmt, wenn die zugeführten Mengen der Röntgenstrahlen wie die Quadrate der natürlichen Zahlenreihe wachsen. *Op.*

P. Villard. Die chemische Wirkung der X-Strahlen[3]). — Wie Verfasser bereits[4]) mitgeteilt hat, wird die braune Farbe, die ein Baryumplatincyanürschirm unter der Einwirkung der X-Strahlen bekommt, durch gewöhnliches Licht wieder vernichtet. Die gleiche Erscheinung hat jetzt Verfasser an photographischen Bromsilbergelatineplatten beobachtet. Belichtet man z. B. eine Platte zur Hälfte mit X-Strahlen und dann die andere Hälfte mit gewöhnlichem Licht, so wird bei der Entwickelung die nur mit X-Strahlen belichtete Hälfte schwarz, die noch dem Tageslicht ausgesetzte bleibt fast weiß. Als an Stelle des weißen Lichtes die Spektralfarben untersucht wurden, zeigte es sich, daß die auch sonst am wirksamsten Strahlen hier ebenfalls die stärkste Wirkung zeigen. *Op.*

P. Villard. Chemische Wirkung der X-Strahlen[5]). — In einer Hittorfschen Röhre wird die der Kathode gegenüberliegende Stelle, die von den Kathoden- und den X-Strahlen getroffen wird, mit der Zeit dunkelviolett gefärbt. Um festzustellen, welche der beiden Strahlenarten diese Veränderung hervorbringt, schützt Verfasser einen Teil der Glaswand durch ein Aluminiumblättchen, das nur für die X-Strahlen durchlässig ist. An der Stelle, wo nur die X-Strahlen hingelangen, wird das Glas violett, wo sie beide hingelangen, gebräunt. Die Violettfärbung rührt wahr-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 394—402. — [2]) Arch. wiss. Phot. 1899, S. 260—268. — [3]) Compt. rend. 128, 237—239. — [4]) Daselbst 126, 1414. — [5]) Daselbst 129, 882—883.

scheinlich von der Oxydation des stets im Glase befindlichen Mangans her. *Op.*

W. J. Russel. Wasserstoffsuperoxyd als das aktive Agens bei der Erzeugung von Bildern auf photographischen Platten im Dunkeln [1]). — Wasserstoffsuperoxyd ruft nach den Versuchen des Verfassers noch in einer wässerigen Lösung von $1:10^6$ nach 18 Stunden eine entwickelbare Veränderung auf Bromsilbergelatineplatten hervor. Da die organischen Verbindungen (hauptsächlich Glieder der Terpengruppe) und Metalle (wie Zink), die auf die photographische Platte einwirken, an feuchter Luft Wasserstoffsuperoxyd erzeugen, so zieht Verfasser den Schluß, daß Wasserstoffsuperoxyd direkt oder indirekt die wirksame Ursache der Veränderungen der photographischen Platte ist. *Op.*

J. H. Vincent. Einige photographische Erscheinungen, die sich auf den Colson-Russel-Effekt beziehen [2]). — Colson und Russel haben nachgewiesen, daß organische Körper und Metalle (insbesondere Zink und Quecksilber) eine entwickelbare Veränderung der Bromsilbergelatine verursachen. Nach Lengyel entsteht diese Schwärzung unter der Einwirkung von Wasserstoff. Russel hat gezeigt, daß Wasserstoffsuperoxyd, nicht aber Ozon, ebenso wie die Metalle und organischen Verbindungen wirkt. Er vermutet daher auf Grund der gleichen Wirkung der Stoffe, daß der Colson-Effekt auf der intermediären Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beruht. Vincent findet, daß Kautschuk nach Behandlung mit Ozon die Platte zu schwärzen vermag, während er vorher inaktiv war. Der so behandelte Gummi behält die Eigenschaft der Aktivität einige Zeit. Die Aktivität beruht wahrscheinlich auf der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, da Verfasser in Übereinstimmung mit Russel gefunden hat, daß Ozon allein nicht wirkt. Bei der Destillation bei mäßigen Temperaturen liefert Kautschuk Isopren und andere terpenartige Stoffe, d. h. lauter Substanzen, die nach Russel aktiv sind. Zur Aktivierung sind nur sehr geringe Mengen von Ozon nötig. Läßt man ozonisierten Sauerstoff durch eine mit Kautschuk angefüllte Röhre streichen, so gibt der Kautschuk, nachdem er mit Wasser gewaschen war, mit Titansäure die Wasserstoffsuperoxydreaktion. Bringt man auf einer Platte durch aktiven Kautschuk eine Veränderung der Schicht hervor, so läßt sie sich, wenn man die Platte auf eine zweite legt, auf diese übertragen. *Op.*

---

[1]) Lond. Roy. Soc. Proc. 64, 409—419. — [2]) Chem. News 79, 302—303.

Radioaktivität.

Henry Becquerel. Einige Eigenschaften der Strahlen von Uran und der radioaktiven Körper[1]). — Verfasser hat seine früher mitgeteilten Versuche über die Uranstrahlen wiederholt und gelangt in dieser Arbeit, in der er auch die Strahlen von Radium und Polonium untersucht, zu anderen Resultaten. Die Intensität der Uranstrahlen scheint sich mit der Zeit nicht zu ändern. Die Strahlung nahm in den ersten Monaten ab, blieb aber dann mehrere Jahre konstant. *Polarisation.* Die beiden Versuche, die Verfasser 1896 mitgeteilt hat, hatten ergeben, daß die Strahlen von Turmalin polarisiert waren. Wie neuere eingehende Versuche des Verfassers beweisen, ist dies nicht der Fall, und polarisiert Turmalin die Uranstrahlen nicht. *Reflexion.* Entgegen der früher ausgesprochenen Annahme bezüglich der regelmäßigen Reflexion der Uranstrahlen, kommt Verfasser zu dem Schluß, daß, ebenso wie Schmidt für das Thorium festgestellt hat, nur eine diffuse Reflexion vorliegen kann. *Brechung.* Uranstrahlen werden nicht gebrochen, da die Strahlen ein Prisma ohne Ablenkung passieren. *Absorption.* Die von den verschiedenen radioaktiven Substanzen ausgesandten Strahlen sind nicht nur von ungleicher Intensität, sondern zeigen auch verschiedene Absorption. Uran und Radium senden Strahlen aus, die ungefähr die gleichen Substanzen durchdringen, nur sind die Radiumstrahlen aktiver. Poloniumstrahlen dagegen passieren nur schwer Papier, das von Radiumstrahlen leicht durchdrungen wird. Ebenso absorbiert Glimmer die Poloniumstrahlen viel stärker. Quarz und Flußspat werden von Radiumstrahlen im Gegensatz zu denen des Poloniums leicht durchdrungen. Mit Hilfe der Absorption scheinen sich die verschiedenen Strahlenarten identifizieren zu lassen. Wenn die Strahlung der radioaktiven Körper mit keiner Energieabgabe verbunden wäre, könnte man sie mit einem Magneten vergleichen. Die Reduktion photographischer Substanzen und die Erregung der Phosphoreszenz des Platincyanürschirmes zeigen jedoch, daß Energie abgegeben wird. Da diese Energieabnahme äußerst gering ist, so muß man in diesen Körpern, ähnlich wie bei den phosphoreszierenden Körpern, Energiereservoire annehmen, die es ermöglichen, daß die Körper jahrelang ohne wahrnehmbare Schwächung Strahlen aussenden. *Op.*

[1]) Compt. rend. 128, 771—777.

F. Giesel. Über die Ablenkbarkeit der Becquerelstrahlen im magnetischen Felde[1]. — Verfasser konnte mit Hilfe des Leuchtschirmes und der photographischen Platte eine deutliche Ablenkbarkeit der von einem Poloniumpräparat ausgesandten Becquerelstrahlen feststellen. *Op.*

Henry Becquerel. Einfluß des magnetischen Feldes auf die Strahlung radioaktiver Körper[2]. — Verfasser untersucht die Strahlung radioaktiver Substanzen im magnetischen Felde. *In der Richtung der Kraftlinien*: Die Versuchsanordnung war derart, daß in dem durch einen Elektromagneten erregten magnetischen Felde auf dem einen Pol die radioaktive Substanz, auf dem anderen Pol der Fluoreszensschirm sich befand. Der vor der Erregung des magnetischen Feldes große leuchtende Fleck wird nach der Erregung kleiner, die Phosphoreszenz wird aber viel intensiver. Ein Polwechsel ändert an der Erscheinung nichts. Ersetzt man den Leuchtschirm durch eine photographische Platte, so erhält man das gleiche Resultat wie bei dem Leuchtschirm. *Senkrecht zu den Kraftlinien:* Bringt man die radioaktive Substanz inmitten des elektrischen Feldes und darum einen cylindrischen Leuchtschirm, so nimmt die Phosphoreszenz bei Erregung des magnetischen Feldes stark ab. Bei einer anderen Anordnung befand sich die radioaktive Substanz unter der stärksten Stelle des Magnetfeldes, der Leuchtschirm darüber; jetzt wechselt die Erscheinung mit dem Polwechsel, indem bei der einen Richtung die Phosphoreszenz abnimmt, bei der anderen zunimmt. Bei der Untersuchung mit der photographischen Platte, die sich inmitten des magnetischen Feldes befindet, erhält man verschiedene Bilder, je nachdem sich die radioaktive Substanz in der Mitte oder über dem einen Pol befindet. *Op.*

Henry Becquerel. Über die Strahlung radioaktiver Körper[3]. — Das magnetische Feld übt auf die vom Polonium ausgesandten Strahlen keine Wirkung aus. *Op.*

E. Rutherford. Uranstrahlung und die elektrische Leitung, welche durch dieselbe hervorgerufen wird[4]. — Die durch Uranstrahlung hervorgerufene elektrische Leitfähigkeit ist ähnlich der, die Röntgenstrahlen erzeugen. Im Gase werden geladene Teilchen erzeugt, und zwar ist die Ionisation proportional der Intensität der Strahlung und dem Druck. Die Absorption der Strahlung ist

[1]) Ann. Phys. 69, 834—836. — [2]) Compt. rend. 129, 996—1001. — [3]) Daselbst, S. 1205—1207. — [4]) Phil. Mag. 47, 109—163.

ebenfalls proportional dem Druck. Im Gegensatz zu Becquerel findet Verfasser, daß Uranstrahlen weder gebrochen noch polarisiert werden können. Die vom Uran ausgesandten Strahlen sind zusammengesetzt aus zwei Arten von Strahlen, von denen die einen (α-Strahlen) viel leichter absorbiert werden als die anderen (β-Strahlen). Die verschiedenen Uranverbindungen senden dieselben Strahlen aus, die sich nur durch ihre Intensität unterscheiden. Ein Einfluß der Temperatur auf die Intensität der Strahlung war nicht nachzuweisen. Die α-Strahlen sind in jeder Weise analog den sekundären Strahlen, welche von Röntgenstrahlen getroffene Metalle aussenden. Die β-Strahlen, die den Röntgenstrahlen sehr ähnlich sind, werden in geringerem Maße als diese von den Metallen absorbiert. Nach dem Verfasser ist die Energiequelle für die Strahlung in langsamen chemischen Veränderungen zu suchen, die in den Uranverbindungen vor sich gehen *Op.*

J. Elster und H. Geitel. Über die Einwirkung von Becquerelstrahlen auf elektrische Funken und Büschel[1]). — Sobald ein Radiumpräparat den Funken oder Büscheln genähert wird, die zwischen einer negativ geladenen Platte und einer Anodenkugel übergehen, so verwandelt sich die Funkenentladung in eine Glimmentladung. *Op.*

J. Elster und H. Geitel. Weitere Versuche an Becquerelstrahlen[2]). — Nach den Versuchen der Verfasser, die darauf ausgingen, eine Veränderung in der Intensität der von Uranpechblende ausgesandten Strahlen künstlich herbeizuführen, werden dieselben trotz ihrer Ähnlichkeit mit den Röntgenstrahlen durch Kathodenstrahlen nicht beeinflußt. Auch das Sonnenlicht ist ohne Einfluß auf die durch die Becquerelstrahlen verursachte Elektrizitätszerstreuung, dagegen zeigt es sich bei Versuchen im Freien, daß durch Luftbewegung eine Verminderung dieser Zerstreuung bewirkt wird. Ein Einfluß der Temperatur auf die Emission der Becquerelstrahlen läßt sich mit Sicherheit nicht feststellen. — Die Becquerelstrahlen erfahren, wie die Versuche an einem von Giesel zur Verfügung gestellten radioaktiven Baryumchlorid beweisen, durch magnetische Kräfte keine Ablenkung, die mit der der Kathodenstrahlen vergleichbar wäre, stimmen also auch in dieser Beziehung mit den Röntgenstrahlen überein. Die durch sie bewirkte Leitfähigkeit der Luft wird, wie in anderen Fällen der Entladung durch verdünnte Gase, bei einem Druck von etwa 1 mm durch Erregung eines magnetischen Feldes vermindert. *Op.*

---

[1]) Ann. Phys. **69**, 673—675. — [2]) Daselbst, S. 83—90.

O. Behrendsen. Beiträge zur Kenntnis der Becquerelstrahlen [1]). — Nach den Versuchen des Verfassers sind Becquerelstrahlen nicht polarisierbar. Was den Einfluß der Temperatur auf die vom Uranpecherz ausgesandten Strahlen betrifft, so findet bei starker Abkühlung (— 50 bis — 60°) eine Verminderung der Strahlung, bei Erwärmung (auf 100 bis 130°) eine Erhöhung der Intensität statt. *Op.*

S. u. M.-P. Curie. Durch Becquerelstrahlen hervorgerufene Radioaktivität [2]). — Inaktive Körper werden durch die vom Radium ausgesandten Strahlen aktiv. Die Aktivität steigt mit der Dauer der Strahlung anfangs rasch, später nur sehr langsam. Nach der Bestrahlung hält die Aktivität an, sie nimmt mit der Zeit asymptotisch ab. Da bei früheren Untersuchungen die Anordnung derart war, daß die Aktivität durch flüchtige Teilchen des Radiums hervorgerufen sein konnte, schließen die Verfasser das Radium jetzt in eine gut schließende Metallkapsel ein, deren Deckel aus Aluminium besteht. Auch hiermit gelingt es, inaktive Körper zu aktivieren. Hierdurch ist bewiesen, daß es sich um eine durch Strahlung hervorgerufene Radioaktivität handelt. Sie unterscheidet sich von der durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen dadurch, daß letztere Aktivität nur während der Bestrahlung anhält. *Op.*

P. und S. Curie. Durch Becquerelstrahlen hervorgerufene chemische Wirkungen [3]). — Die vom radiumhaltigen Baryumchlorid ausgesandten Strahlen können den Sauerstoff der Luft in Ozon verwandeln. Weniger leuchtende Stücke vermögen oft die Luft stärker zu ozonisieren als stark leuchtende. Beim Aufbewahren in Glasgefäßen färbt sich das Glas violett und dann schwarz. Baryumplatincyanür färbt sich unter dem Einfluß der Strahlen braun. Trockenes radioaktives Baryumchlorid ist anfangs weiß; es färbt sich aber entsprechend der Zunahme seiner Radioaktivität mit der Zeit braun. — Die Bildung von Ozon unter dem Einfluß der radioaktiven Substanzen ist ein Beweis, daß die Strahlung mit einer Energieabgabe verbunden ist. *Op.*

William Crookes. Über die Energiequelle der radioaktiven Körper [4]). — Die Ansichten, die Verfasser sich über die Energiequelle der radioaktiven Substanz gemacht hat, beruhen auf einer Weiterentwickelung der Dämonentheorie von Maxwell. *Op.*

Sklodowska Curie. Das Atomgewicht des Metalls im radiumhaltigen Baryumchlorid [5]). — Radiumhaltiges Baryumchlorid

[1]) Ann. Phys. **69**, 220—235. — [2]) Compt. rend. **129**, 714—716. — [3]) Daselbst, S. 823—825. — [4]) Daselbst **128**, 176—178. — [5]) Daselbst **129**, 760—762.

wurde durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff von anhaftenden Spuren von Blei befreit. Durch Titration mit Silbernitrat wurde das Atomgewicht des in ihm enthaltenen Metalls bestimmt. Das Atomgewicht war um so höher, je radioaktiver die Substanz war. Der höchste Wert, der gefunden wurde, war 145,8, während eine Kontrollbestimmung mit inaktivem Baryumchlorid den Wert 137,8 lieferte. — Die Radioaktivität nimmt bei allen radiumhaltigen Baryumverbindungen, wenn sie aus dem flüssigen in den festen Zustand übergehen (durch Kristallisation oder als Niederschlag) mit der Zeit bis zu einem Grenzwert zu, wie bereits Giesel mitgeteilt hat. — Nach der Untersuchung von Demarcay und vorliegender Arbeit scheint das hypothetische Radium wirklich zu existieren. *Op.*

F. Giesel. Einiges über das Verhalten des radioaktiven Baryts und über Polonium [1]). — Verfasser hat aus den Produkten der Uransalzfabrikation einen wesentlich aus schwefelsaurem Baryt bestehenden Körper isoliert, der lebhaft Becquerelstrahlen aussendet. Die aus dieser Substanz dargestellten radioaktiven Barytsalze zeigen, frisch aus Wasser kristallisiert, anfangs nur geringe Aktivität, die jedoch im Laufe der Zeit bis zu einem Maximum steigt und dann konstant bleibt. Eine konzentrierte Lösung des aktiven Chlorids in Wasser gibt anfangs fast dieselbe Strahlung wie das feste Salz, aber die Aktivität verschwindet mit der Zeit vollständig. Beim Auskristallisieren besitzen die ersten Kristallisationen die stärkste Wirkung. Das Chlorid und Jodid, besonders aber das Bromid, zeigen eine von einer etwaigen Vorbelichtung unabhängige Phosphoreszenz von blaugrüner Farbe, die besonders stark bei den (durch Erhitzen) entwässerten Kristallen hervortritt. Diese Eigenphosphoreszenz tritt nach dem Entwässern in voller Stärke auf, noch bevor sich die Becquerelstrahlen voll entwickelt haben. Je stärker die Phosphoreszenz ist, um so geringer scheint die Becquerelstrahlung zu sein. Das aus aktivem Baryumchlorid und Kaliumplatincyanür dargestellte Baryumplatincyanür phosphoresziert sehr stark. Diese Phosphoreszenz nimmt jedoch ab, und das Salz färbt sich — ähnlich wie bei intensiver Einwirkung von Röntgenstrahlen auf gewöhnliches Baryumplatincyanür — gelb, dann braun. Stark wirksames Chlorbaryum färbt sich mit zunehmender Aktivität gelblich. — Das poloniumhaltige Material besitzt ein wesentlich geringeres Durchdringungsvermögen. Die vom Verfasser aus den gleichen Rückständen dargestellten polonium-

[1]) Ann. Phys. 69, 91—94.

haltigen Schwefelwasserstofffällungen haben ihre Aktivität innerhalb einiger Monate verloren. Durch erneutes Lösen der Substanz und Fällen mit Schwefelwasserstoff ließ sich die Aktivität nicht regenerieren. *Op.*

Eug. Demarcay. Das Spektrum des Radiums [1]. — Verfasser hat die Spektren von Baryumchlorid mit verschiedenem Radiumgehalt zwischen $\lambda = 5000$ und $\lambda = 3500$ photographiert. Je größer der Gehalt an Radium war, um so deutlicher werden einige Linien, die Verfasser bereits früher [2]) beschrieben hat. Die intensivste Linie hat eine Wellenlänge von $\lambda = 3814,7$. *Op.*

Henry Becquerel. Untersuchungen über durch Bestrahlung mit Radium hervorgebrachte Phosphoreszenzerscheinungen [3]). — Bei der Bestrahlung mit stark radiumhaltigem Baryumchlorid phosphoreszieren alle die Substanzen, die unter dem Einfluß ultravioletten Lichtes oder von Röntgenstrahlen leuchten. Diejenigen Körper, deren Excitationsspektrum aus leuchtenden Strahlen gebildet wird, wie Rubin und Kalkspat, phosphoreszieren nicht. Man beobachtet große Unterschiede in der Wirkung der beiden Bestrahlungsarten (Röntgen- und Radiumstrahlen). Photometrisch hat Verfasser die Wirkung des stark aktiven Baryumchlorids auf verschiedene Substanzen verglichen. Nach diesen relativen Werten ist die Wirkung am stärksten auf hexagonale Blende (13,36), dann folgen Baryumplatincyanür (1,99), Diamant (1,14), Urankaliumsulfat (1,00), Flußspat (grüner Chlorophan) 0,30. Durch Dazwischenbringen eines schwarzen Papiers wird die Phosphoreszenz stark herabgedrückt, am geringsten beim Urankalinmsulfat. Da die Intensität der Strahlen schneller abnimmt als dem Quadrat der Entfernung entspricht, so muß man annehmen, daß die Luft die Strahlen absorbiert. Aus einer weiteren Tabelle ergibt sich, daß ein zwischen Erreger und Substanz gebrachter Schirm die Phosphoreszenz bei den einzelnen Substanzen verschieden beeinflußt. Diese Erscheinung läßt sich so erklären, daß der radioaktive Körper Strahlenarten aussendet, die von den verschiedenen Substanzen verschieden absorbiert werden, und jeder Körper durch eine ganz bestimmte Art von Strahlen zum Phosphoreszieren gebracht wird. Auffallend ist die große Beständigkeit in der Phosphoreszenz des Flußspates, der 24 Stunden nach der Bestrahlung mit Radium noch leuchtet. Flußspat wird durch Erwärmen zum Phosphoreszieren angeregt. Nach dem Aufhören der Phosphoreszenz kann er durch Erwärmen nicht

[1]) Compt. rend. 129, 716—717. — [2]) JB. f. 1898, S. 628. — [3]) Compt. rend. 129, 912—917.

mehr zum Leuchten gebracht werden. Dessaignes hat gezeigt, daß er diese Eigenschaft unter der Einwirkung elektrischer Funken wieder erhält. Verfasser findet, daß eine Bestrahlung mit Radium ebenso wirkt. Die Phosphoreszenzwirkung ist unabhängig von der von Curie entdeckten Erscheinung, daß mit Radium bestrahlte Körper die Luft leitend machen können. Mit Radium bestrahlter Flußspat verliert seine Entladungsfähigkeit beim Waschen mit Wasser; seine Phosphoreszenz wird jedoch hierdurch nicht merklich beeinflußt. Urankaliumsulfat scheint nach den Versuchen des Verfassers nicht die Eigenschaft zu besitzen, nach der Bestrahlung mit Radium die Luft leitend zu machen. *Op.*

A. Debierne. Eine neue radioaktive Substanz [1]). — Aus den von Radium und Polonium befreiten Rückständen von Uranpechblende hat Verfasser ein stark radioaktives Titan isoliert. Die chemischen Eigenschaften dieser Substanz sind von denen des Radiums und Poloniums vollkommen verschieden. Die von ihr ausgesandten Strahlen sind denen des Radiums und Poloniums sehr ähnlich. Der neue radioaktive Körper unterscheidet sich vom Radium dadurch, daß er nicht leuchtet. *Op.*

K. B. Owens. Thorstrahlung [2]). — Zum Studium der von Schmidt entdeckten Thorstrahlung bedient sich Verfasser folgenden Apparates. In einem größeren, vollkommen verschließbaren Gefäß befindet sich unten isoliert angebracht eine Metallplatte, die mit dem einen Pol einer Akkumulatorenbatterie verbunden ist. Darüber befindet sich parallel eine ebenfalls isolierte Metallplatte, die an einem Stabe verschiebbar angebracht ist und mit zwei Quadranten eines Elektrometers verbunden ist. Auf die untere Metallplatte wird die Thorverbindung gelegt. Mit wachsender elektromotorischer Kraft wächst die Stromstärke anfangs schnell und nähert sich dann einem Maximum. Bei bestimmtem Druck ist die Stromstärke um so kleiner, je weiter die Platten abstehen. Die durch Thoroxyd bewirkte Strahlung ist viel größer als die durch das Sulfat oder Nitrat bewirkte. Aus der Art der Absorption der Strahlen durch Aluminiumschichten läßt sich erkennen, daß zwei Arten von Strahlen von ganz verschiedener Absorbierbarkeit ausgesandt werden, indem die Absorption mit zunehmender Zahl der Aluminiumfolien erst schnell und dann langsam abnimmt. Suspendierte Teilchen, wie Tabaksrauch, vermindern die Stromstärke, weil die Ionen wahrscheinlich ihre Ladungen an die Rauchpartikelchen abgeben. Mit steigendem

[1]) Compt. rend. 129, 593—595. — [2]) Phil. Mag. 48, 360—387.

Druck geht die Stromstärke durch ein Maximum durch, das unter verschiedenen Umständen bei verschiedenen Drucken eintritt. Bei konstantem Druck ist die Absorption nahezu proportional dem Drucke. *Op.*

— — –

Elektrochemie. Leitfähigkeit.

Kauffmann. Über den Zusammenhang zwischen strahlender Energie und chemischer Verwandtschaft [1]. — In einem Vortrage vor dem *Württembergischen Bezirksverein Deutscher Chemiker* erläuterte Kauffmann zunächst die Grundbegriffe der *Ionentheorie*. Wenn man die elektrischen Ladungen der Ionen gewissermaßen als elektrische Atome (*Elektronen*) auffaßt, wird es verständlich, daß bei gegenseitiger Absättigung zweier Ionen die elektrisch entgegengesetzten Ladungen nebeneinander als *elektrisch konjugierte Valenzen* bestehen bleiben. Solche elektrisch konjugierte Valenzen sind notwendig vorhanden in allen *elektrolytisch dissoziierten Substanzen*. Auch die Moleküle der gasförmigen Salzsäure z. B. müssen mindestens ein Paar solcher konjugierter Valenzen enthalten, denn anders wäre das Zustandekommen der elektrischen Ionenladungen beim Auflösen in Wasser nicht zu erklären. Auch in *Nichtelektrolyten* sind nach Ansicht Kauffmanns konjugierte Valenzen vorhanden, überhaupt jede Bindung zweier Atome soll auf dieselben zurückzuführen sein, sogar die Bindung gleichartiger Atome in einem Molekül. Es erhebt sich nun aber die Frage, welches Atom bei elektrisch konjugierten Valenzen positiv und welches negativ geladen ist. In den allermeisten Fällen kann bewiesen werden, daß beide Verteilungen der Elektrizität gleichzeitig nebeneinander gültig sind. Dem *Propan* z. B. muß neben der Formel $C_2H_5 + - CH_3$ auch die Formel $C_2H_5 - + CH_3$ zugeschrieben werden. Dies kann offenbar nur dadurch erklärt werden, daß elektrische Schwingungen sich zwischen den beiden Atomen oder Atomgruppen abspielen. Es oszillieren also die elektrischen Ladungen fortwährend von einem Atom zum andern. Die Schlußfolgerungen, die sich aus der Erkenntnis des Vorhandenseins elektrischer Schwingungen bei elektrisch konjugierten Valenzen ergeben, bringen Licht in viele bisher dunkel erscheinende chemische Verhältnisse. Jedes Paar elektrisch konjugierter Valenzen vermag mit äußeren elektrischen Schwingungen (Lichtstrahlen,

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 142—143.

strahlende Wärme, Hertzsche Schwingungen u. a.) je nach seiner Schwingungsdauer in Resonanz zu treten. Ein solches Paar vermag also strahlende Energie zu absorbieren. Auch Resonanzerscheinungen innerhalb desselben Moleküls werden häufig beobachtet, z. B. bei den zweibasischen Carbonsäuren, wie etwa bei der Malonsäure, $CH_2(COOH)_2$. Schließlich bewies Kauffmann einen Satz, der von grundlegender Bedeutung zu sein scheint: „Wirken auf ein Paar elektrisch konjugierter Valenzen Ionen ein, so ist die Wirkung eine um so energischere, je langsamer die Oszillationen zwischen den elektrisch konjugierten Valenzen verlaufen.“ Aus diesem Satze ergibt sich als Folgerung, daß die Verkettung zweier durch elektrisch konjugierte Valenzen verbundene Atome um so inniger ist, je kürzer die Schwingungsdauer der elektrischen Oszillationen zwischen den beiden Atomen ist. Aus diesem Grunde muß z. B. die Dauer der Oszillationen zwischen J und CH_3 im *Jodmethyl* eine viel längere sein, als wie zwischen J und C_6H_5 im *Jodbenzol*. Dasselbe Resultat kann übrigens auch aus Gesichtspunkten anderer Art abgeleitet werden, nämlich aus der positiven Natur der CH_3-Gruppe und aus der negativen Natur der C_6H_5-Gruppe. Der Hauptwert der *Elektronentheorie* liegt in der Möglichkeit, viele bisher unzusammenhängende Beobachtungen von demselben Gesichtspunkte aus zu erklären. *R.*

Hugo Kauffmann. Studien über elektrische Schwingungen [1]). Verhalten von Dämpfen gegen Teslaschwingungen [2]). — Aus den Drudeschen Messungen [3]) der Dielektrizitätskonstanten organischer Körper läßt sich der Satz entnehmen, daß alle anomal absorbierenden Substanzen lockere Bindungen enthalten. Das bestätigt sich gut bei den Alkoholen, einigen Carbonsäureestern und beim Benzalmalonsäureester; ferner bewirken Anomalie die Gruppen: NO_2 in aromatischen Nitrokörpern, NO_2 in Azoxybenzol, COCO in Benzyl, NH im Hydrazobenzol und in aromatischen Aminen, HC im Leukomalachitgrün, N:CH im Benzylidenanilin; damit parallel geht leichte Oxydierbarkeit oder Reduzierbarkeit. Analog scheint die Intensität des Leuchtens der Dämpfe organischer Verbindungen bei der Behandlung mit schnellen elektrischen (Tesla-)Schwingungen mit der Konstitution zusammenzuhängen. So besitzen aromatische Körper eine unvergleichlich stärkere Leuchtkraft als aliphatische. Das Leuchten wird verringert durch Eintritt von

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 672—707. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 87—91. — [3]) Ann. Phys. 60, 500; Ber. 30, 940; Zeitschr. physik. Chem. 23, 265; Ann. Phys. 61, 466.

Cl, Br, NO_2, durch Acetylierung von Hydroxylverbindungen und Monaminen (nicht immer bei Acetylierung einer NH_2-Gruppe in Diaminen und Amidophenolen). Das Leuchten wird befördert durch die Amidogruppe, durch Einführung zweier Oxygruppen (eine wirkt nicht), ferner durch die Gruppen NH_2, OH, $NHCOCH_3$, NHC_6H_5, OCH_3, OC_2H_5. NH_2 wirkt stärker befördernd, als die fünf anderen Gruppen. Von solchen Benzolderivaten, bei denen mindestens zwei dieser fünf Gruppen am Kerne sitzen, leuchten die Paraverbindungen am besten. Von Kohlenwasserstoffen leuchten nur mehrkernige Benzolderivate wie Naphtalin, Diphenyl, Anthracen; Benzol wenig, noch weniger seine Homologen. Da die Ursache des Leuchtens im Benzolkern zu suchen ist, so muß dieser in den leuchtfähigen Körpern in anderem Zustande sein als in den nicht leuchtenden, und zwar scheint der chinoide Charakter der Substanzen mit der Leuchtkraft zusammenzuhängen. Da die Chinone selber aber nicht leuchten, muß man annehmen, daß in den leuchtenden Körpern der Benzolring in naher Beziehung zum Chinonringe steht, d. h. sich leicht in ihn umwandelt.

H. D.

E. Bouty. Besitzen die verdünnten Gase elektrolytische Leitfähigkeit? [1]. — Die Kapazität eines Luftkondensators ändert sich, wenn man zwischen seine Platten einen Leiter bringt, und zwar ist die Kapazitätserhöhung von gleicher Größenordnung, ob man ein Glasgefäß mit Quecksilber, Salzlösung, Wasser oder Terpentin dazwischen bringt, d. h. sie ist nahezu unabhängig von der Leitfähigkeit des Leiters. Nichtleiter, z. B. ein trockener Ballon mit Luft, erhöhen die Kapazität ungleich weniger (etwa wie 50 Proz. zu 2 Proz.). Ebenso verhalten sich Crookessche Röhren, Glühlampen, Geißlerröhren u. s. w. bei geringeren Spannungen, bei höheren Spannungen beginnen sie zu leuchten. Verfasser meint, daß die verdünnten Gase absolute Dielektrika sind, daß man aber beim Steigern der Spannung an eine Elastizitätsgrenze der Gase kommt, oberhalb welcher schwache disruptive Entladungen eintreten. *H. D.*

J. J. Thomson. Über die Theorie der Elektrizitätsleitung durch Gase vermittelst geladener Ionen [2]. — Verfasser gibt Gleichungen über die Beziehung: „Elektrische Intensität — Entfernung von den Elektroden“ in Entladungsröhren, und zieht daraus Folgerungen über die Ionenkonzentrationsverschiedenheit längs der Röhre. Ist die Ionengeschwindigkeit durch die ganze

[1]) Compt. rend. 129, 152—155. — [2]) Phil. Mag. 47, 253—268.

Röhre hin konstant, so ergeben sich zwei Stellen größter Ionisation, die eine stärkere gerade außerhalb des dunkeln Teiles der Röhre, die andere an der Anode. Die Wiedervereinigung der von der positiven Elektrode wandernden Ionen mit den von der Kathode kommenden negativen Ionen erzeugt das sogenannte *positive Licht*. *H. D.*

J. J. Thomson. Über die Masse der Ionen in Gasen bei niedrigem Druck[1]). — Das Verhältnis m/e, Masse der Ionen in Gasen, dividiert durch ihre elektrische Ladung, ist, nach den Geschwindigkeitsmessungen der Ionen im elektrischen Felde und der magnetischen Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen ermittelt, etwa 1000 mal so klein, als m/e bei den Ionen in wässeriger Lösung. Verfasser glaubt, daß sich von den Atomen kleine, negativ geladene Teilchen loslösen und den Rest positiv geladen zurücklassen; die Atome bestehen aus kleinsten Teilen, die er *Korpuskeln* nennt, und diese sind es, die sich negativ geladen von den Atomen ablösen; ihre Masse berechnet Verfasser zu 3×10^{-26} g. Die losgelösten Teile und die Größe m/e sind unabhängig von der Natur der Gase. m/e ist etwa $0{,}14 \cdot 10^{-6}$ bei den negativen Korpuskeln, während dieser Wert für den zurückbleibenden positiven Atomrest etwa so groß ist, wie bei den elektrolytischen Ionen, jedoch etwas verschieden bei den verschiedenen Gasen. Für die Größe e findet Verfasser $6{,}8 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten, derselbe Wert, wie für die durch Röntgenstrahlen erzeugten Ionen gefunden ist und wie die Ladung des Wasserstoffatomes bei der Elektrolyse. *H. D.*

J. S. Townsend. Über die Diffusion von Ionen durch Gase[2]). — Leitet man Gase, die durch Röntgenstrahlen leitend gemacht sind, durch enge Metallröhren, so geben sie einen Teil ihrer Ionen ab, und zwar hängt die Zahl der abgegebenen Ionen von der Diffusionskonstante der Ionen, ihrer Ladung, Zahl, Partialdruck, Geschwindigkeit u. s. w. ab, wofür Verfasser eine Formel aufstellt. Aus den Messungen ergibt sich folgendes. Ist N die Zahl der Moleküle in einem Kubikcentimeter und e die Ladung der Ionen darin (nach Thomson $= 6 \cdot 10^{-10}$), so ist Ne für:

Luft	CO_2	O_2	H_2
$1{,}35 \cdot 10^{10}$	$1{,}3 \cdot 10^{10}$	$1{,}25 \cdot 10^{10}$	$1{,}0 \cdot 10^{10}$

Für Elektrolyte ist der Wert Zahl $\times$ Ladung ebensogroß, nämlich $1{,}22 \cdot 10^{10}$. Die Zahl der Ionen ist demnach $N = 2 \cdot 10^{19}$ und das Gewicht eines H_2-Moleküls $4{,}5 \cdot 10^{-24}$. *H. D.*

[1]) Phil. Mag. 49, 547—567. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 65, 192—196.

C. T. R. Wilson. Wirken positive und negative Ionen als Kondensationskerne verschieden stark?[1]). — Verfasser beobachtete den Druck, der nötig ist, um Wasserdampf zur Kondensation zu bringen, wenn er positive oder negative Ionen dem Dampfe zuführte. Negative Ionen rufen schon bei vierfacher Übersättigung, positive erst bei sechsfacher Übersättigung des Dampfes Kondensation hervor. Da feuchte Luft stets Ionen enthält, wie durch andere Erscheinungen wahrscheinlich gemacht wird, so ist anzunehmen, daß die Kondensation in der Natur, d. h. die Regenbildung, stets durch negative Ionen, die das Wasser an sich kondensieren („Kondensationskerne" bilden), erzeugt wird. Die negativen Ionen fallen mit den Regentropfen zur Erde, so daß hier die Erdschwere Erzeugerin der elektrischen Spannungen (Gewitterbildung) ist. *H. D.*

Oskar Knoblauch. Über die Zerstreuung elektrostatischer Ladungen durch Belichtung[2]). — Elektrostatisch negativ geladene chemische Verbindungen verstreuen, d. h. verlieren ihre Ladung durch Belichtung, wenn sie lichtempfindlich sind, d. h. durch die Belichtung chemisch verändert werden, aber nur dann, wenn die Veränderung in einer Oxydation besteht. Das trifft bei vielen, wahrscheinlich allen Metallsulfiden zu (konstatiert wurde es bei den Sulfiden von Pb, Sb, As, Ag, Hg, Mn, Sn, Cu, Fe, Cr, Bi), bei vielen Farbstoffen (Anilinviolett, Di- und Triphenylrosanilin, Safranin, Phenosafranin, Congorot, Nigrosin, Safrosin, Methylenblau, Erythrosin, Pararosanilin, Metanitranilin, Chrysanilin, Rose bengale, Indigo, Galleïn, Bismarckbraun, Purpurin in alkalischer Lösung, Cyanin fest und gelöst, die Leukobase des Malachitgrüns und dieses selbst u. s. w.), bei den photographischen Entwicklern (Hydrochinon, Pyrogallol, Rhodinal, Metol, Eikonogen), ferner CuCl, CuBr, TlJ, PbJ_2, und den Amalgamen der positiven, leicht oxydabeln Metalle. Nicht zerstreuen die lichtempfindlichen Stoffe Chininsulfat (→ Chinidin), Hg_2O (→ HgO + Hg), HgO (→ Hg), HgJ (→ Hg), die bei der Belichtung keine Oxydation erleiden, sondern zu dem hinter ihnen in Klammern stehenden Stoffen umgewandelt werden. Es dürften negativ geladene, bei dem Oxydationsvorgange gebildete Sauerstoffionen sein, die den Elektrizitätstransport, d. h. die Zerstreuung besorgen, worauf auch das Hallwachs-Phänomen, d. h. die Tatsache, daß leicht oxydable Körper, z. B. Zink, sich im Lichte positiv laden, hinzuweisen scheint. — Technische Be-

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 65, 289—290. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 527—545.

deutung haben diese Erscheinungen insofern, als die Haltbarkeit von Farbstoffen im Sonnenlichte durch ihre Fähigkeit, negative Ladungen bei Belichtung festzuhalten, geprüft werden kann. *H. D.*

C. E. S. Philipps. Wirkung magnetisierter Elektroden auf elektrische Entladungen[1]). — Erzeugt man zwischen zwei Eisenelektroden, die sich in einem gasverdünnten Raume befinden, eine Entladung in Form eines Lichtbüschels, und nähert den Elektroden Elektromagnete, so ändert sich die Form der leuchtenden Zone, aus dem Büschel wird ein Ring. *H. D.*

Harold A. Wilson. Über die elektrische Leitfähigkeit von Flammen, die Dämpfe von Salzlösungen enthalten[2]). — Die Arbeit ist eine Fortsetzung der Versuche von Smithells, Dawson und Wilson über dasselbe Thema[3]). Der Strom, der durch eine Flamme hindurch zwischen zwei horizontal übereinanderliegenden Platingazeelektroden bei 800 Volt hindurchgeht, ist unabhängig von der Entfernung der Elektroden. Diese und andere Tatsachen weisen darauf hin, daß fast nur an der Oberfläche der Elektroden Ionisation des Salzdampfes stattfindet. Kommt der Dampf mit keiner Elektrode in Berührung, indem er zwischen ihnen hindurch geblasen wird, so hat er keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit der Flamme, trifft er die positive Elektrode, so nimmt die Leitung etwas, trifft er die negative, sehr zu. Die Geschwindigkeit der negativen Ionen von Alkalisalzen ist größer (1000 cm-Sek.) als die der Ionen Li, Na, K, Rb, Cs (60 cm-Sek.). Ähnlich ist das Verhältnis in 1000° heißer Luft. Sind die Elektroden verschieden heiß, so ist, wenn die negative Elektrode die heißere ist, der elektrische Strom zwischen den Elektroden unverhältnismäßig viel größer, als wenn die positive heißer ist. *H. D.*

E. Warburg. Über positive und negative Spitzenentladung in reinen Gasen[4]). — Die Spitzenentladung von negativ geladenen Spitzen ist im allgemeinen größer als von positiv geladenen, doch hat die Verunreinigung der Gase, die die Spitze umgeben, großen Einfluß. In reinem Stickstoff ist bei dem Spitzenpotential — 3310 Volt die Entladung 200 mal so stark als bei dem Potential + 5180, wenn aber Spuren von Sauerstoff vorhanden sind, der z. B. aus den Gefäßwänden stammen kann, so ist sie nur viermal so stark. Auch bei Wasserstoff nimmt, wie beim Stickstoff, die negative Leitung durch Verunreinigung stark, die positive wenig ab. Die negative Leitung des reinen Heliums ist erheblich höher als die

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 64, 172—176. — [2]) Daselbst 65, 120—123. — [3]) Daselbst 64, 142; JB. f. 1898, S. 155. — [4]) Berl. Akad. Ber. 1899, S. 770.

im H_2 und N_2. In Sauerstoff ist bei niederer Temperatur die positive Leitung die größere, bei höherer Temperatur nähert sich der Sauerstoff dem Verhalten der anderen Gase. Verfasser glaubt, daß die Sauerstoffteilchen sich an die negativen Ionen, die nach Thomson (S. 185) sehr kleine Masse haben, anlagern, und ihre Geschwindigkeit erheblich erniedrigen. Die Anlagerung an die positiven Molekülreste des ionisierten Gases verlangsamt diese ebenfalls, aber verhältnismäßig weniger wegen ihrer größeren Masse. Der Sauerstoff wird also die negative Leitung mehr beeinflussen als die positive. *H. D.*

H. Bordier und Salvadori. Elektrolytische Wirkungen, die in der Nähe von Crookesschen Röhren beobachtet werden[1]. — Die Wirkung von X-Strahlen auf die Haut veranlassen die Verfasser, anzunehmen, daß von der Entladungsröhre Nebenentladungen ausgehen, die elektrolytische Vorgänge hervorrufen. In die Nähe gebrachte Zellen von Zink- und Kupferelektroden in den Lösungen ihrer Sulfate werden polarisiert, und zwar die der Anode der Entladungsröhre zunächst stehende Elektrode zur Kathode des Polarisationsstromes. Ob die X-Strahlen die Zelle treffen oder nicht, ist irrelevant. Der innere Widerstand der Crookesschen Röhre wirkt so, daß seine Erhöhung auch erhöhte Polarisation hervorruft. *H. D.*

W. C. Heräus. Neues Widerstandsmaterial[2]. — Bei Versuchen, Platinlegierungen mit besonders hohem Widerstande herzustellen, hat es sich ergeben, daß Platinlegierungen mit Rhodium vollkommen ungeeignet sind, indem selbst eine Legierung mit 40 Proz. Rhodium den Widerstand des reinen Platins nur um 40 Proz. erhöht. Bei den Legierungen mit Iridium erhöht sich bei 20 Proz. Iridium der Widerstand ebenfalls nur um das Dreifache. Mehr als 20 Proz. Iridium läßt sich nicht anwenden, weil dann die Legierung sich nicht mehr zu dünnen Drähten verarbeiten läßt. Als die Versuche in anderer Richtung fortgesetzt wurden und ein Gemenge von Ton und Platin hergestellt wurde, leitete das Gemenge nicht, selbst wenn der Platingehalt 60 Proz. betrug. Anders wurde jedoch das Verhalten, wenn man die Masse einige Minuten auf ihre Schmelztemperatur (bei etwa 1250°) erhitzte. Jetzt war das Gemenge leitend, auch wenn sein Platingehalt nur 10 Proz. betrug. Das Leitendwerden beruht auf der Bildung von Platinsilicium. Die Körper zeigen folgendes interessante Verhalten: Bei Temperaturen bis zur Weißglut haben sie

---

[1]) Compt. rend. **128**, 1511. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **6**, 43—46.

einen Temperaturkoeffizienten von metallischem Charakter, der Widerstand nimmt mit steigender Temperatur zu, dann tritt ein Umschlag ein, und mit weiter steigender Temperatur nimmt der Widerstand ab. Durch dieses Umschlagen ist aber zugleich insofern eine dauernde Änderung in dem elektrischen Verhalten des Körpers eingetreten, als nun sein Widerstand bei niederer Temperatur ein geringerer geworden ist. Bei Beanspruchung des Körpers bis zur Rotglut besitzt er große Haltbarkeit; bei dauernder Erwärmung über Rotglut ist die Lebensdauer verhältnismäßig gering. *Op.*

W. A. Hirschmann. Graphitrheostat mit dünner Widerstandsschicht und Metallblöcken als Schleiffläche. [D. R.-P. Nr. 101460][1]. — Die Erfindung bezieht sich auf eine Ausgestaltung von Graphitrheostaten, bei welchen der Widerstand durch eine dünne, auf eine Isolierplatte aufgetragene Graphitschicht gebildet wird. Es wird die zur Stromabnahme dienende Schleiffläche für die Bürste von einer Anzahl gegeneinander isolierter Metallblöcke gebildet, welche durch eine von ihnen isolierte Metallschiene fest auf die Graphitschicht gepreßt und gegeneinander in bestimmter Lage gehalten werden. *Op.*

Thomas Tommasina. Über eine merkwürdige Erscheinung der Adhäsion von Metallspänen unter der Einwirkung des elektrischen Stromes [2]. — Im Verfolg von Untersuchungen über Kohärer hat sich Verfasser folgenden Kohärer konstruiert: Eine Pendelkugel aus vernickeltem Messing von 1 cm Durchmesser hängt an einem feinen Metalldrahte. Darunter befindet sich in einem Abstande von wenigen Millimetern horizontal eine Kupferplatte von 4 cm Durchmesser. Pendel und Kupferscheibe sind mit den entgegengesetzten Polen einer Batterie von zwei Akkumulatoren verbunden. Auf die Scheibe werden Metallspäne gebracht. Bei jedem Funken des Oszillators wird Stromschluß hergestellt. Senkt man die Kupferscheibe, so bildet sich zwischen Pendel und Scheibe ein feiner Faden, der aus den einzelnen Metallspänen besteht. Durch diesen Metallfaden wird der Stromschluß dauernd bewirkt. Es gelang dem Verfasser so, Fäden bis zu 2 cm Länge herzustellen. Es bildet sich stets nur ein Faden. Nach diesem Adhäsionsvermögen teilt Verfasser die Metalle in verschiedene Gruppen. Sehr adhärent sind Silber, Nickel, Kobalt, Platin, Gold, Messing und Aluminiumbronze. Fast nicht oder überhaupt nicht adhärent sind Eisen, Gußeisen, Wismut, Magnesium und Antimon. *Op.*

---

[1]) Patentbl. 20, 283. — [2]) Arch. phys. nat. [4] 7, 57—60.

Thomas Tommasina. Über die Bildung von Ketten aus elektrolytisch niedergeschlagenen Metallen und über die wahrscheinliche Bildung unsichtbarer leitender Ketten in destilliertem Wasser unter der Wirkung von Selbstinduktionsströmen und von elektrischen Wellen und über ein merkwürdiges Phänomen von Wellenbewegungen destillierten Wassers durch Induktionsströme von geringer Frequenz [1]. — Die Versuche schließen sich an eine Beobachtung des Verfassers, daß in einem feuchten Kohärer Extraströme entstehen, wenn er von elektrischen Wellen getroffen wird [2]. Berührt man unter destilliertem Wasser eine Kupferscheibe mit einer Kupferspitze, die mit einer Stromquelle verbunden sind und zieht letztere langsam hoch, so wächst der Spitze eine Kette von Metall nach. Verschiebt man die Spitze seitlich, so folgt die Spitze der Kette, wie unter dem Einfluß eines Magneten (die Zelle steht dabei unter dem Einfluß elektrischer Wellen, die in demselben Zimmer erzeugt werden). Durch die Zelle fließt Strom, wie sich an einer gleichzeitig eingeschalteten Glühlampe verrät. Der Strom bleibt von gleicher Stärke, wenn man die Kupferspitze von dem äußersten Ende der Kupferkette bis 36 mm entfernt, obgleich mit der Lupe keine Verbindung zwischen beiden zu sehen ist. Dasselbe erreicht man, jedoch schwerer, mit den Metallen Pt und Al. Berührt man mit der Kupferspitze nur die Flüssigkeit und zieht hoch, so bildet sich ein Flüssigkeitskegel und das Wasser zeigt Wellenbewegungen. Der Versuch gelingt nicht, wenn das destillierte Wasser verunreinigt wird. Verfasser begründet einen neuen Kohärer auf dieser Beobachtung. *H. D.*

R. S. Willows. Über die Widerstandsänderung gewisser Amalgame mit der Temperatur [3]. — Die Änderungen des Widerstandes von Cadmium-, Zink-, Magnesium- und Zinnamalgamen mit der Temperatur ist sehr unregelmäßig. Trotzdem zieht Verfasser aus seinen Messungen Schlüsse auf die Konstitution dieser Legierungen und nimmt Vorhandensein von Metallverbindungen an, die je nach der Temperatur in geringerem oder höherem Grade in ihre Komponenten zerfallen. *H. D.*

W. Nernst. Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen [4]. — Bei reinen Erdmetalloxyden steigt die Leitfähigkeit wenig, bei Gemischen von Erdmetalloxyden sehr stark mit wachsender Temperatur, bis zu $4\,\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei Weißglut. Gleichstrom, der durch Stifte, gepreßt aus den ge-

---

[1] Compt. rend. 128, 1092—1095. — [2] Daselbst, S. 666. — [3] Phil. Mag. 48, 433—457. — [4] Zeitschr. Elektrochem. 6, 41—43.

pulverten Oxyden, gesandt wird, zerstört diese nicht, weil das an der Kathode elektrolytisch abgeschiedene Metall durch den Luftsauerstoff sofort wieder oxydiert wird, d. h. der hindurchgehende Strom ist ein durch den Sauerstoff aufrecht erhaltener „Reststrom“. Daß keine metallische Leitfähigkeit vorliegt, ist an sich aus der Durchsichtigkeit der glühenden Stifte zu schließen, und wird in diesem Falle durch Wanderung farbiger Oxyde, Auswüchse von verbranntem Metall an der Kathode, größere Wärme an der Anode (Übergangswiderstand durch abgeschiedenen Sauerstoff) und Entmischung daselbst erwiesen. *H. D.*

Walther Nernst. Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Glühlicht. [D. R.-P. Nr. 104872][1]. — Zur Erzeugung von elektrischem Licht werden Stäbchen, Röhrchen oder dergleichen aus solchen Leitern zweiter Klasse benutzt, welche die Eigenschaft haben, bei gewöhnlicher Temperatur fast völlig zu isolieren, bei hoher Temperatur aber gut zu leiten. Der Durchgang eines Stromes wird durch eine Vorwärmung des Leuchtkörpers in seiner ganzen Ausdehnung mittels einer von den Elektroden räumlich getrennten Heizvorrichtung eingeleitet. Dann erhält der Strom den Leiter glühend und leuchtend. *Op.*

B. Kaufmann. Verfahren zur Herstellung von mit Metalloxydüberzug versehenen Glühkörpern für elektrische Glühlampen. [D. R.-P. Nr. 105295][2]. — Ein mit einem Erdalkalimetall überzogener dünner Leiter wird in einem mit Sauerstoff gefüllten Glasgefäß derart durch den Strom erhitzt, daß sich das Erdalkalimetall oxydiert und das Gefäß luftleer wird, so daß dieses ohne weiteres als ständige Hülle für den Glühkörper dient. *Op.*

Th. Sundorph. Die Ursache der Veränderung des Leitungsvermögens in Bleisuperoxyd[3]. — Wird durch Bleisuperoxydpulver Strom mit konstanter Spannung geschickt, so steigt derselbe erst eine Weile, weil das Bleisuperoxyd sich erwärmt und dadurch besser leitend wird. Dann nimmt der Strom wieder ab, weil sich zwischen den Pulverteilchen Funken bilden, die das PbO_2 in schlecht leitendes PbO umwandeln; letzteres wurde chemisch nachgewiesen. Später bleibt der Strom konstant. Wendet man höhere Spannungen an, so geht der Anstieg des Stromes schneller vor sich. Läßt man elektrische Schwingungen auf das Pulver wirken, so tritt ebenfalls Widerstandsvermehrung ein, vermutlich auch durch Funkenbildung und Reduktion des PbO_2. *H. D.*

---

[1]) Patentbl. 20, 756. — [2]) Daselbst, S. 856. — [3]) Ann. Phys. 69, 319—323.

Hs. Behn-Eschenburg. Experiment über elektrolytische Leitung ohne Elektroden [1]). — Um den Eisenkern eines gewöhnlichen Wechselstromtransformators wurde ein Konstantandraht gewunden, dessen Enden mit einem Voltmeter verbunden waren, sowie eine Rinne aus nicht leitendem Material herumgelegt, gefüllt mit einem Elektrolyten. Zwei Punkte des Elektrolyten wurden mittels *Elektroden* mit einem zweiten Voltmeter verbunden. Verfasser fand, daß die erhaltenen Spannungen mit einer von ihm mitgeteilten Theorie stimmen, woraus hervorgeht, daß sich der Elektrolyt ganz wie ein metallischer Leiter verhält, daß also Ströme in ihm zirkulieren. Erstens ist das selbstverständlich und nie bezweifelt worden, zweitens hat Verfasser bei seiner Anordnung nur solche Ströme gemessen, die Elektroden passiert haben, so daß *diese* Versuche für die Möglichkeit eines Stromflusses in einem Elektrolyten ohne Elektroden nicht beweisend sind. *H. D.*

Georg Dettmar. Flüssigkeitswiderstand, bei welchem das Gefäß mit beiden Elektroden beweglich ist. [D. R.-P. Nr. 100240] [2]). — Dieser Flüssigkeitswiderstand zur allmählichen Veränderung des Widerstandes mittels einer leitenden Flüssigkeit und zweier Elektroden ist dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden gegeneinander sowohl, als auch gegen das die Flüssigkeit enthaltende Gefäß unveränderlich festliegen, und die Widerstandsveränderung nur dadurch bewirkt wird, daß das Gefäß (z. B. eine Trommel) mit samt den Elektroden in seiner Lage so verändert wird (rotiert), daß die Flüssigkeit, welche das Bestreben hat, immer an der tiefsten Stelle des Gefäßes sich zu befinden, die Elektroden mehr oder weniger berührt. Das Gefäß kann auch aus zwei voneinander isolierten Teilen bestehen, die selbst als Elektroden benutzt werden. *Op.*

G. Tammann. Über die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens vom Druck [3]). — Da die Dissoziation von Elektrolyten mit einer Volumenverringerung der Lösung verbunden ist, muß Druck die Dissoziation und somit die Leitfähigkeit von Lösungen vergrößern. Dem wirkt die Zunahme der Zähigkeit des Mediums mit wachsendem Drucke entgegen, weil dadurch die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen verringert wird. Der Druckeinfluß läßt sich berechnen und die Berechnung zeigte in einer früheren Arbeit bis zu Drucken von 500 Atm. gute Übereinstimmung mit der Beobachtung [4]). Verfasser dehnt die Untersuchungen bis

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 402—404. — [2]) Patentbl. 20, 46. — [3]) Ann. Phys. 69, 767—780. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 457.

3600 Atm. Druck aus bei $^1/_{10}$-Normallösungen von NaCl und CH_3COOH und bei 0°, 20° und 40°. Bei der schwach dissoziierten Essigsäure überwiegt der dissoziierende Einfluß so sehr den Einfluß der Zähigkeitserhöhung (letzterer kommt weniger zur Geltung, weil wenig Ionen vorhanden), daß der Widerstand der Essigsäurelösung fast linear mit steigendem Drucke abnimmt, und zwar fast unabhängig von der Temperatur bis etwa 63 Proz. der Leitfähigkeit bei Atmosphärendruck, wenn man bis zu etwa 1800 Atm. Druck geht. Bei NaCl dagegen, wo schon fast völlige Dissoziation vorhanden ist, verschwindet der dissoziierende Einfluß des Druckes. Der Widerstand sinkt erst, durchläuft ein Minimum und steigt wieder. Das Minimum liegt bei um so niedrigerem Drucke, je höher die Temperatur ist, und würde bei etwa 60 bis 70° bei Atmosphärendruck liegen. Die Kurven verlaufen hier genau wie die der inneren Reibung der Lösungen. Ein Druck von 3600 kg verdoppelt nach der vom Verfasser aufgestellten Rechnung die Ionenzahl in der Essigsäure, also auch ihre Acidität. Bei Ammoniak und Kohlensäure würde die Verdoppelung schon bei 1000 kg erreicht sein. Im allgemeinen wird der Druckeinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeiten überschätzt. Wenige Atmosphären dürften keine meßbare Beschleunigung hervorrufen. Im tiefen Meere jedoch wird der Einfluß merkbar. In der Tiefe von 5000 m (550 kg) ist der Dissoziationsgrad der Kohlensäure 1,4 mal, in 10000 m Tiefe 1,7 mal so groß als an der Oberfläche. Die Löslichkeitsgeschwindigkeit des neutralen kohlensauren Kalks nimmt demnach mit der Tiefe zu; es finden sich auch Calciumcarbonatablagerungen deshalb nur bis zu 5000 m Meerestiefe.

H. D.

Rudolph Dennhardt. Über Beziehungen zwischen Fluidität und elektrolytischer Leitfähigkeit von Salzlösungen, sowie über die Leitfähigkeit von Ölsäure und deren Alkalisalzen in Wasser bezw. Alkoholen bei verschiedenen Temperaturen[1]. — NH_4NO_3, NH_4Cl, NH_4Br, KJ, KBr und KNO_3 erreichen mit wachsendem Prozentgehalte ein Maximum der Fluidität, das um so schärfer und bei um so höherer Konzentration auftritt, je niedriger die Temperatur ist. Leitfähigkeitsmessungen bei denselben Konzentrationen und den Temperaturen 0°, 10° und 18° zeigen keine Andeutung dieses Maximums, so daß Verfasser daraus schließt, daß zwischen Fluidität und Leitvermögen in konzentrierten Lösungen keine Beziehung besteht. — Ferner bestimmte Verfasser die Leitfähig-

[1]) Ann. Phys. 67, 325—344.

keiten von Ölsäure in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol. Die spezifischen Leitfähigkeiten bei 18°, 25° und 30° und die Molekularleitfähigkeiten haben als Funktion der Verdünnung ein Maximum bei 0,5 Mol. Ölsäure in Methyl- und bei 1,06 Mol. Ölsäure in Äthylalkohol, die Temperaturkoeffizienten haben dort ein Minimum. Bei Ölsäure in Amylalkohol haben die spezifischen Leitfähigkeiten ein Minimum bei 0,4 Mol., Temperaturkoeffizient und Molekularleitfähigkeiten weder Minimum noch Maximum. — Oleate geben nach Kraft keine Siedepunktserhöhung in konzentrierter, große dagegen in verdünnter wässeriger Lösung. Um dies auffällige Verhalten klarzustellen, wurden Leitfähigkeitsmessungen an Oleaten (K- und $NaCOOC_{17}H_{33}$) in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol gemacht. Verfasser erhält merkwürdige Kurven, aus denen er folgendes über die Konstitution dieser Salze schließt. Das Salz spaltet sich zunächst hydrolytisch: $C_{17}H_{33}COOK + H_2O = C_{17}H_{33}COOH + KOH$. Durch die entstehende Kalilauge steigt die Leitfähigkeit. Gleichzeitig sprengt sich die Doppelbindung in der Ölsäure, und es vereinigen sich zwei Moleküle zu dem sauren Salz: $HCOOC_{17}H_{33}-H_{33}C_{17}COOK$, welches vielleicht kolloidal gelöst ist, jedenfalls die Leitfähigkeit wieder herabdrückt bis zu einem Minimum. Weitere Verdünnung zwingt auch dieses Salz zur Hydrolyse, die Leitfähigkeit steigt wieder. Für diese Erklärung spricht außer den Kurven der Umstand, daß alkoholische Lösungen kein Minimum aufweisen, da sie keine Hydrolyse erleiden, daß der Temperaturkoeffizient im allgemeinen so groß ist, wie er bei Neutralsalzen und Basen zu sein pflegt (0,02 bis 0,023), beim Minimum aber 0,009 bis 0,012, wie bei sauren Salzen und Säuren; ferner spricht dafür das analoge Verhalten der Silikate. *H. D.*

Rich. Abegg. Über das elektrolytische Leitvermögen reiner Substanzen [1]). — Drei Faktoren sind von maßgebender Bedeutung für die Ionenbildung, die Affinität der Ionenbildner zum Elektron, die Polymerisation und die Dielektrizitätskonstante; die beiden letzten Eigenschaften gehen im allgemeinen parallel [Dutoit und Aston] [2]). Dieselben Faktoren werden auch für die Selbstdissoziation und somit für die Eigenleitfähigkeit von reinen Substanzen maßgebend sein. Geschmolzene Salze vereinigen gutes Ionenmaterial mit wahrscheinlich hoher Dielektrizitätskonstante. Dieselbe ist bei festen Salzen schon 6 bis 7 und wird wahrscheinlich bei geschmolzenen Salzen das Vielfache davon sein, ähnlich wie es beim Wasser

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 353—355. — [2]) Compt. rend. 125, 240; JB. f. 1897, S. 267.

ist (Eis ~ 3, Wasser ~ 80). Sie leiten deshalb auch in reinem Zustande schon recht gut. *H. D.*

Willy Bein. Einige Versuche über die Abhängigkeit der Überführungen von Salzen von der Beschaffenheit der Membranen, welche die Elektrodenlösungen voneinander trennen. Ein Beitrag zu dem Verhalten von Membranen gegen Salzlösungen [1]). — Es wird experimentell nachgewiesen, daß die Einschaltung von Membranen in die Elektrolyte, welche zu Überführungsversuchen Verwendung finden, die Überführungszahlen unter Umständen erheblich zu fälschen imstande ist. Speziell ist die Verwendung von Rinderdarmhäutchen bedenklich und erklären sich dadurch manche Differenzen zwischen den klassischen Versuchen Hittorfs und den Versuchen neuerer Forscher, weil Hittorf meist mit solchen Membranen gearbeitet hat. Die Beeinflussung findet stets derart statt, daß die relative Geschwindigkeit des Kations gegenüber der des Anions verlangsamt erscheint. Besonders bedenklich sind Membranen aus Fischblase, Rinderdarm und Goldschlägerhaut, während Tonmembranen und Pergamentpapier keine merklichen Fehler bedingen. *Bs.*

Orme Masson. Über Ionengeschwindigkeiten [2]). — Eine Glasröhre ist mit Gelatinegallerte gefüllt, die das Salz, dessen Ionengeschwindigkeiten gemessen werden sollen, z. B. KCl, gelöst enthält, und endigt auf einer Seite in einer Lösung mit gefärbtem Anion, z. B. CrO_4'', auf der anderen in einer Lösung mit gefärbtem Kation, z. B. $Cu^{\cdot\cdot}$. Bringt man Elektroden in die Lösungen und elektrolysiert, so wandern die Chlorionen in der Gallerte von der Kathodenseite der Röhre fort und die gefärbten CrO_4''-Ionen hinter ihnen her. Von der anderen Seite der Glasröhre wandern die $K^{\cdot}$-Ionen fort und die blauen Kupferionen hinterher. Eine einfache Überlegung läßt voraussehen, daß die Grenzen zwischen der farblosen und den farbigen Zonen scharf bleiben, wenn das hinterherwandernde Ion langsamer wandert, als das vorauswandernde. Die Erwartung bestätigte sich. Die beiden Farbengrenzen treffen sich an einem Punkte, der die Röhre im Verhältnis der während des Verlaufes beobachteten Fortschreitungsgeschwindigkeiten teilt. Das Verhältnis ist zugleich das der Wanderungsgeschwindigkeiten von $K^{\cdot}$ und Cl'. Die Methode gibt vorzügliche Werte. Gemessen wurden NH_4Cl, KCl, $NaCl$, $LiCl$, K_2SO_4, Na_2SO_4, Li_2SO_4 und $MgSO_4$. *H. D.*

H. Bagard. Über die Änderung des Widerstandes eines

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 439—452. — [2]) Daselbst 29, 501—526.

elektrolytischen Leiters in einem magnetischen Felde[1]. — Einwirkung eines magnetischen Feldes soll den elektrischen Widerstand einer Kupfersulfatlösung erhöhen. *H. D.*

F. Kohlrausch und M. E. Maltby. Das elektrische Leitvermögen wässeriger Lösungen von Alkalichloriden und -nitraten[2]. — Mit großen Vorsichtsmaßregeln wurden die Leitfähigkeiten von KCl, NaCl, LiCl, KNO_3, $NaNO_3$ und $LiNO_3$ bei $18 \pm 0{,}01^\circ$ C bei 13 Verdünnungen zwischen 0,0001 und 1 bestimmt, und daraus neue Zahlen für die Beweglichkeiten der darin vorkommenden Ionen (für die Überführungszahl des KCl 0,503 angenommen) errechnet. *H. D.*

F. Barmwater. Über das Wesen des osmotischen Druckes[3]) und Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten[4]. — In der ersten Arbeit leitet Verfasser eine Formel für die Dissoziation starker Elektrolyten ab, die bei mittleren Verdünnungen mit der bekannten Gleichung von van't Hoff ($C_i^3/C_s^2 = konst.$) übereinstimmt; zwischen den Verdünnungen 10 und 500 stimmen für KCl und NaCl beide Formeln mit den Beobachtungen gut überein, die Abweichungen bei Verdünnungen über 500 und unter 10 zeigen einen Gang. Die van't Hoffsche Gleichung versagt aber bei höheren Konzentrationen früher als die Barmwatersche. Verfasser teilt eine Tabelle mit, aus der sich die Leitfähigkeiten berechnen lassen. — In der zweiten Arbeit wird die Formel für Gemische erweitert und mit Messungen verglichen. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen eine gute. Gemessen wurden die Leitfähigkeiten der Gemische: NaCl + KCl, NaCl + KJ, NaCl + KNO_3, KCl + KNO_3, NaCl + KCl + KNO_3, NaCl + KCl + KNO_3 + KJ. *H. D.*

G. MacGregor. Über die Anwendung der Dissoziationstheorie auf die Elektrolyse wässeriger Lösungen, enthaltend zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion[5]. — Enthält eine Lösung N_1 und N_2 Grammäquivalent der Stoffe I und II, die ein gemeinsames Ion haben, sind α_1 und α_2 ihre Dissoziationsgrade, μ_1 und μ_2 ihre Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung, $\mathfrak{N}_1$ und $\mathfrak{N}_2$ ihre Hittorfschen Überführungszahlen, so ist das Verhältnis der Grammäquivalente des Ions von I zu den Grammäquivalenten des Ions von II, die durch einen Querschnitt des Elektrolyten durch den Strom transportiert werden:

[1]) Compt. rend. 128, 91. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1899, S. 665—671. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 131—134. — [4]) Daselbst, S. 424—430. — [5]) Phys. Rev. 8, 129—140; Transact. nov. Scot. Instit. Science 10, 67—78.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\alpha_1 N_1 \mathfrak{N}_1 \mu_1}{\alpha_2 N_2 \mathfrak{N}_2 \mu_2},$$

wenn die Lösungen genügend verdünnt sind. Die α-Werte sind Unbekannte. Sie lassen sich auf graphischem Wege ermitteln, wie Gregor früher angegeben hat[1]). Die Gleichung wird an den Überführungsmessungen von Hopfgartner[2]) an NaCl–HCl-Mischungen geprüft; die berechneten Werte weichen von den Hopfgartnerschen bis 20 Proz. ab. Da die Abweichungen verschiedenes Vorzeichen haben, die Versuchsfehler der Hopfgartnerschen Bestimmungen bis 25 Proz. betragen, so ist wahrscheinlich, daß die Formel zur Berechnung des Verhältnisses der in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt wandernden $H^{\cdot}$: $Na^{\cdot}$-Ionen geeignet ist. Größere und auf einer Seite liegende Abweichungen finden sich bei der Berechnung der Gemische KJ + KCl und $BaCl_2$ + HCl, sehr große, bis 500 Proz., bei $CuSO_4 + H_2SO_4$, welch letztere sich aber durch Anwesenheit eines sauren Kupfersulfats qualitativ erklären lassen. *H. D.*

Azariah T. Lincoln. Elektrische Leitfähigkeit von nichtwässerigen Lösungen[3]). — Es werden eine Anzahl von Salzen (meistens $FeCl_3$ und $AgNO_3$) in 19 organischen Lösungsmitteln gelöst und ihre Leitfähigkeit untersucht. Die Eigenleitfähigkeiten der Lösungsmittel bewegen sich im allgemeinen in der Größenordnung derjenigen des reinen Wassers. Die Leitfähigkeiten der Lösungen steigen mit der Temperatur, bei einigen findet sich ein Maximum. Oft sinken die molekularen Leitfähigkeiten mit wachsender Verdünnung, es ist also das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation keinesfalls erfüllt. Die aus den Leitfähigkeiten sich ergebenden Dissoziationswerte werden durch Siedepunktsmessungen nicht bestätigt. Die Nernst-Thomsonsche Regel, daß die Dissoziationskraft der Lösungsmittel mit ihrer Dielektrizitätskonstante steigt, ist im allgemeinen zutreffend, es finden sich aber Ausnahmen. Im übrigen scheint die ganze Dissoziationstheorie mit ihren Folgerungen sich auf nichtwässerige Lösungen nicht, oder nur nach starker Modifikation anwenden zu lassen. Das Beobachtungsmaterial ist jedoch zur Aufstellung irgend einer Theorie nicht ausreichend. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte hängt sehr von der Natur des Lösungsmittels ab. Im allgemeinen kann man sagen: Lösungen in Kohlenwasserstoffen und ihren Halogenderivaten leiten nicht. Alkoholische Lösungen leiten gut, um so

[1]) JB. f. 1898, S. 161. — [2]) JB. f. 1898, S. 161. — [3]) J. physic. Chem. 3, 457—494.

besser, je kleiner der Kohlenstoffgehalt. Ebenso verhalten sich Ester als Lösungsmittel, auch Ketone und Aldehyde geben gut leitende Lösungen. Ferner geben leitende Lösungen die Lösungsmittel: Stickstoffverbindungen, flüssiges Ammoniak und Ammonderivate, z. B. Amine, ferner Nitrile, sowohl der aliphatischen wie der aromatischen Reihe, ebenso Chinolin und Pyridin. *H. D.*

Elektrochemie. Elektromotorische Kräfte.

E. Liebenow. Zur Thermodynamik der Thermoketten[1]. — Wird ein Metallstück von konstantem Querschnitt von einem Wärmestrom durchflossen, so daß der Temperaturabfall zwischen den Enden konstant bleibt, so tritt zwischen den Enden eine EMK auf; Verfasser berechnet dieselbe. Es ist dE/dT für Cu = 137,5, Bi = 172,7 und Fe = 128,6 Mikrovolt, mithin hat das Eisenkupferelement —9,3 Mikrovolt, wie auch die Beobachtung zeigt. Da alle Metalle mit Cu eine kleinere EMK geben als 137,5, so müssen sie sämtlich, wie Kupfer, am warmen Ende positiv werden, bei Metalloiden ist es umgekehrt, sie werden dort negativ. Verfasser dehnt seine Rechnungen auf den Peltier- und den Thomson-Effekt aus, erklärt die Pyroelektrizität des Turmalins und einige andere Erscheinungen, die durch Reiben von Metallen und Nichtmetallen aneinander auftreten. *H. D.*

Hartmann und Braun. Thermoelement. [D. R.-P. Nr. 100704][2]. — Das Thermoelement wird gebildet aus einem Platindraht, verbunden mit einem aus der Legierung Platinnickel bestehenden Draht. Hierdurch wird eine elektromotorische Kraft erhalten, welche ungefähr doppelt so groß als die des Thermoelementes Platin-Platinrhodium ist. *Op.*

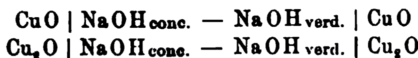
R. Ed. Liesegang. Beiträge zum Problem des elektrischen Fernsehens. 8°. 228 S. 2. Aufl. Düsseldorf 1899. Ed. Liesegangs Verlag. Preis 3 Mk. — Das Problem der elektrischen Bildübertragung hat eine große Anzahl von Forschern auf das Lebhafteste interessiert. Wenn es auch noch nicht als praktisch befriedigend gelöst angesehen werden kann, so haben doch die bisherigen Untersuchungen schon so viele Wege eröffnet, daß eine Lösung möglich erscheint. Zweifelhaft bleibt es allerdings, ob

---

[1]) Ann. Phys. 68, 316—324. — [2]) Patentbl. 20, 47.

der Fernseher, auch wenn er technisch vollkommen gelingt, praktisch je die Bedeutung des Telephons erlangt. In jedem Falle aber bleibt der Gewinn, daß viele Beziehungen zwischen Licht und elektromotorischer Kraft und elektrischer Leitfähigkeit bei den verschiedensten Stoffen zum Teil infolge der Bemühungen zur Entdeckung eines Fernsehers aufgedeckt und genau untersucht worden sind. Der Verfasser giebt eine ausgezeichnete Zusammenstellung und Darlegung aller Arbeiten, die das Gebiet berühren. Er behandelt eingehend die Photoelektrizität, den Einfluß des Lichtes auf das elektrische Leitvermögen des Selens und anderer Körper, die Schallwirkungen des Lichtes, den Einfluß des Lichtes auf elektrische Entladungen, die Umdrehung des Faradayschen Phänomens, d. h. die Erregung von Magnetismus durch Drehung der Polarisationsebene, die zur Übertragung eines Linsenbildes vorgeschlagenen oder ausgeführten Instrumente, die photoelektrographischen Verfahren und die anderen Verwendungen der elektrischen Lichtwirkungen, z. B. zur direkten Gewinnung von Arbeit durch die elektromotorische Wirksamkeit des Sonnenlichtes. Das Wesentliche aus den zahlreichen Untersuchungen, die in der Literatur vorliegen, wird so gut hervorgehoben, die durch Zeichnungen erläuterte Darstellung ist so leicht verständlich, daß das Buch auch dem, den die rein technische Seite des Problems nicht sehr interessiert, zur Aufklärung über die photoelektrischen und allgemein radioelektrischen Beziehungen von größtem Nutzen sein wird. Als kleiner, leicht zu beseitigender Mangel mag das Fehlen von Zitaten und eines Registers hervorgehoben werden. Die Angabe der Autoren und der Jahreszahl genügt nicht immer, um leicht zu den Originalquellen zu gelangen. *Bdl.*

G. C. Schmidt. Über photoelektrische Ströme [1]. — Zunächst fand Verfasser, daß Zink, Blei und Kupfer, wenn sie ganz rein sind, ihre elektrolytische Lösungstension bei Belichtung mit einer Bogenlampe nicht verändern; wo elektromotorische Wirkungen durch Belichtungen auftreten, z. B. beim käuflichen Zink, ist dies auf andere Ursachen, Polarisationsänderungen, Änderungen in bezug auf die Gasbeladungen der Oberflächen u. s. w. zurückzuführen. Dann wurden CuO- und Cu_2O-Elektroden untersucht. Von den Ketten



$$CuO \mid NaOH_{\text{conc.}} - NaOH_{\text{verd.}} \mid CuO$$
$$Cu_2O \mid NaOH_{\text{conc.}} - NaOH_{\text{verd.}} \mid Cu_2O$$

[1]) Ann. Phys. 67, 563—577.

gehorcht die erstere gut der Nernstschen Formel. Die letztere gibt größere Abweichungen von ihr. Beide Elektroden ändern aber beim Stehen ihr Potential: sie werden positiver. Die Ursache konnte Verfasser nicht ermitteln. Belichtung hat auf die Cu_2O-Elektroden keinen Einfluß. CuO-Elektroden mit geringem Sauerstoffpotential (das sie bekommen, wenn sie lange in Natronlauge gelegen haben) werden durch Belichtung negativer, d. h. die Lösungstension des Sauerstoffes in ihnen steigt durch Belichtung, und zwar wirkt rotes Licht am stärksten, violettes am wenigsten. CuO-Elektroden, die ursprünglich hohes Potential hatten, verhalten sich verschieden. Durch rotes Licht werden sie negativer, bei violettem Licht überwiegt jedoch die positivierende Wirkung des Stehens in Natronlauge die negativierende Wirkung der Beleuchtung, so daß das Resultat ist, daß sie allmählich positiver werden. *H. D.*

Q. Majorana. Über Kontakttheorie[1]. — Die erweiterte Voltasche Kontakttheorie sagt aus, daß jeder Leiter, der zur Erde abgeleitet ist, ein seiner Natur entsprechendes Potential annimmt. Verfasser zieht daraus den Schluß, daß zwei Leiter, die auf Erdschluß isoliert worden sind, bei der Annäherung aneinander Potentialdifferenz gegeneinander zeigen, da sie sich entgegengesetzt dabei laden. Leitet man nun wieder ab, isoliert dann und entfernt sie voneinander, so müssen wieder Ladungen, aber im entgegengesetzten Sinne wie vorher, auftreten. Nach Verfassers Ansicht sind dies die Ladungen, die man bei dem Voltaschen Fundamentalversuch bekommt. Ferner müssen sich zwei verschiedene, mit der Erde verbundene Metalle gegenseitig anziehen. Beide Folgerungen bestätigt Verfasser durch eine Reihe von Versuchen. *H. D.*

C. Christiansen. Experimentaluntersuchungen über den Ursprung der Berührungselektrizität. IV. Mitteilung: Über den Einfluß des Wasserdampfes[2]. — Verfasser setzt seine Versuche[3] fort. Durch eine Metallröhre von zwölf Amalgamstrahlen gebildet, tropft Quecksilber und ihm entgegen strömt Sauerstoff. Die analogen Versuche mit indifferenten Gasen (H_2, N_2, CO_2 und NO) deuteten früher darauf hin, daß das Potential Amalg. | Hg bei direkter Berührung = 0 ist. Ist jedoch Sauerstoff dazwischen, so hat das Element Amalg. | Hg eine Potentialdifferenz, die aber

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 8, I, 188—196, 255—259, 302—309; Phil. Mag. 48, 241—254, 255—272; Nuov. Cim. [4] 9, 335—353. — [2]) Ann. Phys. 69, 661—672. — [3]) JB. f. 1897, S. 275.

sehr abhängig von dem Feuchtigkeitsgehalte des Sauerstoffes ist. Folgendes sind die beobachteten Werte in Volt.

	in feuchtem Sauerstoff	in trockenem Sauerstoff
Mg | Hg	+ 1,18	— 0,98
Zn | Hg	+ 0,88	— 0,76
Cd | Hg	+ 0,88	— 0,41
Pb | Hg	+ 0,62	— 0,07

Die Unterschiede der Spannung in feuchtem und mit Phosphorsäure getrocknetem Sauerstoff erklären sich durch die verschiedenartige Reaktion mit dem Amalgam. Der feuchte Sauerstoff bildet ein Hydrat, der trockene wahrscheinlich Oxyd, doch ist zu bemerken, daß die Trockenheit nie absolut war. *H. D.*

J. Brown. Einige Versuche über die Theorie der Voltaschen Wirkung[1]). — Nimmt man an, daß die Berührungsspannung zwischen zwei Metallen daher rührt, daß sie sich mit einer Lage einer Verbindung zwischen ihnen und dem umgebenden Medium bedecken, so muß die Potentialdifferenz nicht auftreten, wenn man das Entstehen solcher Schichten verhindert, indem man alles entfernt, was auf die Metalle chemisch einwirken kann, auch Gase, die sich auf ihnen verdichten können. Dies experimentell zu erweisen, ist Gegenstand vorliegender Arbeit. Zwar sank die Potentialdifferenz Kupfer-Zink durch Auspumpen, Anwesenheit von Phosphorpentoxyd, Natrium- und Kaliummetall von 0,74 auf 0,33 Volt, doch fand sich stets eine verunreinigende Schicht auf dem Zink, auch nahm die Potentialdifferenz nach Zulassen gewöhnlicher Luft nicht wieder den alten Wert an. Die Versuche beweisen nicht die chemische Theorie der Elektrizitätserzeugung in diesem Falle, machen sie aber wahrscheinlich. *H. D.*

F. S. Spiers. Kontaktelektrizität[2]). — Um zwischen den beiden Theorien der Kontaktelektrizität eine Entscheidung treffen zu können, untersuchte der Verfasser den Einfluß des gasförmigen Mediums bei der Berührung zweier Metalle. Es war sehr schwierig, die Gasbeladung durch Auspumpen mit oder ohne Erhitzung zu entfernen. Schließlich gelang es, die Sauerstoffbeladung von einer Eisenoberfläche durch mehrfache Erhitzung im Wasserstoffstrome zu entfernen. Im Wasserstoff besteht zwischen Eisen und Platin eine Spannung von 0,6 Volt, wobei Platin *positiver* Pol ist.

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 64, 369. — [2]) London Physical Society, 18. Nov. 1899; Chem. News 80, 241—242.

Diese Spannung ist nach Wert und Vorzeichen von der, die zwischen den beiden Metallen in Luft besteht, verschieden, was für die chemische und gegen die Voltasche Theorie der Kontaktelektrizität spricht. An der Debatte beteiligten sich Lodge, Lehfeldt, Perry, Armstrong, Cooper, S. P. Thompson, Everett und Stansfield. Es wurde hauptsächlich die Frage erörtert, ob und wie der Peltiereffekt zur Bestimmung des wahren Voltaeffektes herangezogen werden kann. *Bdl.*

R. A. Lehfeldt. Zur Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes [1]). — Verfasser macht zwei Einwände gegen die Nernstsche Theorie des Lösungsdruckes. Für Palladium sei derselbe $1,5 . 10^{-36}$, und da man die Molekulargröße 10^{-8} annimmt, „der Druck aber ein statischer Effekt ist", müßte die Konzentration der Palladiummoleküle in der Lösung so klein sein, „wie wenn die Lösung bloß ein oder zwei Palladiummoleküle in einem Raum vom Inhalt der Erdkugel enthielt". Es müßten also, damit der Druck eine reale Bedeutung hat, die Moleküle viel weiter zerteilbar sein, als die Molekulartheorie gewöhnlich annimmt. Aus dem Lösungsdruck des Zinkes, 10^{18} Atm., der Dielektrizitätskonstante des Wassers und der Ladung pro Grammion berechnet Verfasser die Menge Zink, die pro Quadratzentimeter in Lösung gegangen sein muß, um solchen Druck zu erzeugen, zu 1,27 g. (Erstens ist der Lösungsdruck des Palladiums nicht $1,5 . 10^{-36}$, sondern unbekannt, zweitens ist der Druck kein statischer, sondern ein kinetischer Effekt, und drittens ist die „elektrolytische Lösungstension" nicht als eine physikalische Druckgröße aufzufassen, sondern als eine Gleichgewichtskonzentration und ist als solche auch keine absolute, sondern eine relative Zahl.) *H. D.*

Louis Kahlenberg. Potentialdifferenzen zwischen Metallen und ihren Salzlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln [2]). — Verfasser bestimmt die EMK von Halbzellen Metall | Lösung gegen die Dezimalelektrode; unter anderen von Ag | $Ag^{\cdot}$ in Wasser, Methyl-, Aethyl-, Allyl-, Benzylalkohol, Glycol, Glycerin, Pyridin, Mg | $Mg^{\cdot\cdot}$ in Pyridin und Anilin, Zn | $Zn^{\cdot\cdot}$ in denselben, Cd | $Cd^{\cdot\cdot}$, Tl | $Tl^{\cdot}$, Pb | $Pb^{\cdot\cdot}$ und Cu | $Cu^{\cdot\cdot}$ in Pyridin, und andere mehr. Die Messungen sind unsicher wegen Nichtkenntnis der EMK an der Grenzfläche der beiden Halbzellen; deshalb, und weil unsere Kenntnisse über den Zustand der Salze in diesen Lösungen ganz schwach sind, ist es unrichtig, wie Verfasser es tut, daraus Folgerungen gegen die Nernstsche Theorie der Stromerzeugung zu

[1]) Phil. Mag. 48, 430—433. — [2]) J. physic. Chem. 3, 379—403.

ziehen, der er nebenbei unrichtigerweise die Forderung zuschreibt, daß die Lösungstension gegen alle die Lösungsmittel die gleiche sei. Verfasser untersucht, wie das Potential des Ag gegen eine Pyridinlösung von $AgNO_3$ sich durch Zumischung von Wasser ändert. *H. D.*

W. Palmaer. Chemischer Nachweis der Konzentrationsänderungen bei Tropfelektroden [1]). — Palmaer hat seine Versuche [2]) zur Nachweisung der an Tropfelektroden nach der Nernstschen Theorie zu erwartenden Konzentrationsänderungen jetzt in größerem Maßstabe wiederholt und es ist ihm mit einer besonders großen Tropfelektrode nunmehr gelungen, dieselben auch chemisch nachweisbar zu machen. Die Versuche eignen sich zur Demonstration der Nernstschen Theorie, liefern aber noch keinen entscheidenden Beweis gegen die Warburgsche Theorie der kapillar-elektrischen Erscheinungen. *Bs.*

G. Meyer. Über Tropfelektroden [3]). — Verfasser findet in den Palmaerschen Versuchen (siehe vor. Ref.) keine Bestätigung für die Nernstsche Theorie der Tropfelektrode, da sie auch durch die Warburgsche Theorie zu erklären seien. Verfasser teilt die Metalle ein in solche, die Salz an der Oberfläche kondensieren und solche, die es nicht tun. Erstere nehmen beim Tropfen durch die Lösung Salzteilchen mit nach unten, die anderen lösen sich spurenweise und reichern so die durchtropfte Lösung an. (Die Unterscheidung ist nicht durchführbar, denn die Konzentration des Salzes ist von Einfluß auf die Richtung der Konzentrationsänderung.) So sollen Hg und Hg-Cu in Sulfaten, Chloriden und Nitraten, Hg-Cd in KJ-Lösungen kondensierende, Hg-Zn und Hg-Cd in Sulfaten und Chloriden nichtkondensierende Legierungen sein. Wiederholung der Versuche von Palmaer mit diesen Legierungen führen Verfasser zu der gleichen Einteilung. *H. D.*

Ernst Cohen. Eine neue Art Umwandlungselemente. [Sechste Art] [4]). — Bei $+20^0$ liegt der Umwandlungspunkt des weißen Zinns in die graue Modifikation. Unterhalb ist die graue, oberhalb die weiße Modifikation beständig [Cohen und van Eik] [5]). Demnach muß unter 20^0 aus Zinnlösungen durch weißes Zinn die graue Modifikation gefällt werden, ähnlich wie Cu aus $CuSO_4$-Lösungen durch Zink. Das kann nur sein, wenn unter 20^0 das weiße Zinn eine größere elektrolytische Lösungstension besitzt als das graue, über 20^0 umgekehrt, und demnach müssen Ketten des

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 256—279. — [2]) JB. f. 1898, S. 164. — [3]) Ann. Phys. 67, 433—438. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 623—627. — [5]) Daselbst, S. 601—622.

Typus „Elektrode aus grauem Zinn | Zinnsalzlösung | Elektrode aus weißem Zinn", die Verfasser „Umwandlungselemente sechster Art" nennt, eine EMK haben, die sich bei 20° umkehrt. Messungen ergaben das Verhältnis der Lösungstensionen der beiden Modifikationen

bei	5°	10°	15°	20°
zu	1,067	1,043	1,017	1,000

Die Einwirkung des Druckes auf die Umwandlungserscheinung wird mathematisch abgeleitet. *H. D.*

Clarence McCheyne Gordon. Die Kontaktpotentiale zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen und die Dissoziation geschmolzener Salze [1]). — Der Verfasser hat Konzentrationsketten mit geschmolzenen Salzen aufgebaut in der Weise, daß er als Lösungsmittel etwa ein im Schmelzfluß befindliches äquimolekulares Gemenge von Kalium- und Natriumnitrat und als gelösten Stoff Silbernitrat verschiedener Konzentration verwendete. Es zeigte sich, daß die elektromotorische Kraft solcher Elemente nach der Nernstschen Formel für analoge Konzentrationsketten in wässeriger Lösung berechenbar ist. Es gelang damit auch, den Dissoziationsgrad eines geschmolzenen Salzes zum ersten Male zu ermitteln. Danach ist Silbernitrat in Lösungen bis 50 Proz. Gehalt noch zu 69, geschmolzenes reines, also 100 Proz. Silbernitrat, zu etwa 58 Proz. dissoziiert. Auch Ketten vom Typus der Normalelemente wurden gemessen. *Bs.*

Vincent Czepinski. Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle [2]). — Es wurde die Polarisation bei der Elektrolyse von $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2, AgCl, AgBr und AgJ, die sich lange genug nach Stromöffnung konstant hält, bei verschiedenen Temperaturen gemessen, aus der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung die Wärmetönung der Rückbildung des Salzes berechnet, und diese mit der aus thermochemischen Daten bekannten Wärmetönung verglichen. Die Abweichung beider benutzt Verfasser zur Berechnung der Schmelzwärme; die Schmelzwärme des Zinks wird z. B. zu 1,94 Kal. gefunden; da sie aber etwa 1,8 Proz. der gesamten gefundenen Wärmetönung beträgt und die Messungen der letzteren Versuchsfehler von etwa + 12 Proz. enthalten, so ist den Zahlen der Schmelzwärmen kein großes Gewicht bei-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **28**, 302—312. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **19**, 208—283.

zulegen. — Zum Schluß werden Ketten des Typus Zn | $ZnCl_2$ -$PbCl_2$ | Pb, in denen alle Substanzen geschmolzen waren, mit der Differenz der Polarisationswerte Zn | $ZnCl_2$ | Cl_2 und Cl_2 | $PbCl_2$ | Pb verglichen. Die Übereinstimmung ist nicht gut, wie wegen der wahrscheinlich verschiedenen Lösungstension des Chlors gegenüber den beiden Lösungen zu erwarten war. *H. D.*

Richard Lorenz. Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle [1]). — Verfasser benutzt die Messungen von Czepinski (s. voriges Referat) zu einigen energetischen Betrachtungen. Die freie Energie der Reaktion, Zn + $PbCl_2$ = $ZnCl_2$ + Pb, hat keinen Temperaturkoeffizienten, sie gehorcht also der Thomsonschen Regel. Ferner berechnet Verfasser unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis der Lösungstensionen von Pb und Zn dasselbe bleibt bei verschiedenen Lösungsmitteln, die Ionenkonzentrationen in den geschmolzenen Salzen; die Voraussetzung ist aber unsicher. Dann werden nach der van't Hoffschen Gleichung die Wärmetönungen berechnet.

$ZnCl_2$ . .	428 bis 608°	95547 kal.	AgBr . .	440 bis 620°	25991 kal.
$PbCl_2$ . .	466 bis 706°	82569 kal.	$PbBr_2$.	450 bis 650°	76182 kal.
AgCl . .	480 bis 680°	25702 kal.			

Berechnung der Gleichgewichtskonstante ergibt, daß die Reaktionen Metall + Halogen $\rightleftarrows$ Haloid bei höheren Temperaturen mehr im Sinne der Gleichung von rechts nach links verlaufen. *H. D.*

Oskar H. Weber. Über die Änderungen der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Metalle [2]). — Verfasser dehnte die Messungen von Czepinski (vergl. das vorletzte Referat) bis 1000° aus, und zwar an $PbCl_2$, $PbBr_2$, AgCl, $CdCl_2$, $CdBr_2$ und an einigen feuerflüssigen Daniell-Elementen. Einige Nebenergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Salz	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Schmelzwärme
$PbCl_2$	506	956	5,607 Kal.
$PbBr_2$	490	919	5,1 „
AgCl	—	über 1200	etwa 4,4 „
AgBr	—	über 1300	—
$CdCl_2$	568	964	10,5 „
$CdBr_2$	580	863	5,1 „
Cd	—	770	—

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 283. — [2]) Daselbst 21, 305—360.

Die Werte für die Änderung der Gesamtenergie der Salzbildungen aus den Elementen, die Verfasser aus dem Temperaturkoeffizienten ermittelt, sind ziemlich übereinstimmend mit den thermochemisch gemessenen Bildungswärmen. *H. D.*

Richard Lorenz. Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle[1]. — Die Messungen von Weber (vergl. voriges Referat) und Czepinski (S. 204) faßt Verfasser übersichtlich zusammen. Dann extrapoliert Verfasser die Messungen auf gewöhnliche Temperatur, und findet für die Kette Pb_{fest} | $PbCl_{2\,fest}$ | $Cl_{2\,gasf.}$ etwa 1,65 Volt. Aus dem Unterschiede dieses Wertes von der Summe der Lösungstensionen von Pb und Cl_2 gegen wässerige Lösungen, 1,48, berechnet Verfasser die Ionenkonzentration im festen $PbCl_2$. Ähnlich verfährt er gegen AgCl. Da aber die Rechnungen auf allzu schwacher Basis stehen, was Verfasser übrigens selbst hervorhebt, kann von der Mitteilung von Einzelheiten abgesehen werden. *H. D.*

Charles Cornfield Garrard. Über die Zersetzungsspannung fester und geschmolzener Elektrolyte[2]. — Nach der bekannten Nernstschen Methode fand Verfasser die Zersetzungsspannungen:

Salz	PbJ_2	$PbCl_2$	$PbCl_2$	$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdJ_2
Temperatur in C°	495	608	634	563	591	468
I. Zersetzungspunkt in Volt	0,396	0,85	—	0,715	0,62	0,515
II. Zersetzungspunkt in Volt	0,705	—	1,254	1,225	0,91	0,68
Salz	KJ	NaJ	AgCl	AgBr	AgJ	
Temperatur in C°	674	650	560	566	564	
Zersetzungspunkt	0,833	0,812	0,752	0,469	0,348	

Bei AgCl und AgBr ist die Metallabscheidung reversibel, wie sich aus dem Vergleich der Wärmetönung mit dem Temperaturkoeffizienten der Zersetzungsspannung ergibt, bei PbJ_2 und $PbCl_2$ nur der erste Zersetzungspunkt, der zweite ist irreversibel, ebenso wie der zweite Zersetzungspunkt von $PbBr_2$, $PbCl_2$ und $CdCl_2$ in wässeriger Lösung. — Die Zersetzungsspannung des festen Jodsilbers ist 0,5 Volt. $ZnCl_2$ hat einen zweiten Zersetzungspunkt bei 1,505 Volt 467°, $ZnBr_2$ 1,21 Volt bei 504°. Kupferchlorid folgt dem Ohmschen Gesetz (Reststrom). *H. D.*

J. Henderson. Das Cadmiumnormalelement[3]. — Verunreinigung des verwendeten Cadmiumsulfates durch Schwefelsäure hat auf die EMK selbst einen kaum merklichen, auf deren Temperaturkoeffizienten einen erheblichen Einfluß; dieser ist in sauren

---

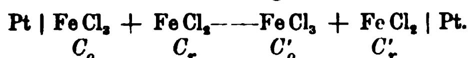
[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 241—255. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 214—216. — [3]) Phil. Mag. 48, 152—156.

Elementen zwei- bis dreimal so groß. Zur Verminderung der Temperaturträgheit schlägt Verfasser vor, feuchte Kristalle von $CdSO_4$ statt der gesättigten Lösung zu nehmen. *H. D.*

Ernst Cohen. Zur Kenntnis des inneren Widerstandes der Normalelemente [1]). — Die bisweilen sehr hohen Widerstände der Normalelemente haben in der Gegenwart der Kristalle des betreffenden Salzes ihren Grund. Daraus erklären sich auch die plötzlichen, unregelmäßigen Widerstandsänderungen, bei denen Lagenänderungen der Kristalle eine Rolle spielen. Es werden Elemente ohne Kristalle speziell zur Galvanometeraichung empfohlen. *Bs.*

R. Salvadori. Über die elektromotorische Kraft von einigen Konzentrationselementen und Kupferzinkketten in organischen Lösungsmitteln [2]). — Verfasser bestimmte die EMK von Kupfer gegen Zink in Lösungen von Chlorwasserstoff und Trichloressigsäure in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton, ferner die EMK von Konzentrationsketten des Typus $Zn | KCl_{conc.} — KCl_{verd.} | Zn$, wobei das KCl in denselben Lösungsmitteln (außer Aceton) gelöst war. Die Resultate sind in Tabellen geordnet, sie sind aber nicht zu theoretischen Betrachtungen benutzt worden, sondern es werden solche für eine spätere, ausführlichere Veröffentlichung in Aussicht gestellt. *H. D.*

Karl Schaum. Über Konzentrationsketten mit unangreifbaren Elektroden [3]). — Verfasser meint Ketten, in denen ein Oxydationsmittel gegen das aus demselben entstehende Reduktionsmittel, beide mit Platinelektroden, geschaltet ist, z. B.



$$\begin{matrix} Pt \mid FeCl_3 & + & FeCl_2 & — & FeCl_3 & + & FeCl_2 \mid Pt. \\ C_o & & C_r & & C'_o & & C'_r \end{matrix}$$

C_o und C_r bedeuten die Konzentrationen der Ionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$. Eine solche Kette arbeitet nur auf Kosten der Wärme der Umgebung, weil ihre Wärmetönung Null ist, und ihre EMK ist der absoluten Temperatur proportional. Die Nernstsche Formel, angewandt auf diesen Fall, lautet (n ist die Wertigkeitsdifferenz)

$$n \pi F = RT ln \frac{C_r C'_o}{C'_r C_o}.$$

Dieselbe bestätigt sich an Ferri-Ferrocyanelektroden. Aus den Messungen läßt sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 723—736. — [2]) Gazz. chim. ital. 29, I, 498—500; Accad. dei Lincei Rend. 8, I, 452. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 316—319.

$Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ berechnen; Peters fand die Gleichgewichtskonstante zu $10^{7,48}$, Verfasser findet für das Gleichgewicht der Reaktion Ferricyan $\rightleftarrows$ Ferrocyan die Gleichgewichtskonstante $10^{2,61}$. *H. D.*

Richard Kieseritzky. Elektromotorische Konstitutionsbestimmungen [1]). — Der Verfasser hat versucht, Aufschlüsse über die Konstitution organischer Stickstoffverbindungen aus Messungen des Ionendruckes ihrer Quecksilberoxydverbindungen in Lösungen von bestimmtem Salzgehalt zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden Quecksilberelektroden mit jenen schwer löslichen Quecksilberverbindungen überschüttet und in einer 0,1-Natriumsulfatlösung als Elektrolyt gegen eine Calomelnormalelektrode, ebenfalls in 0,1-normaler Lösung, gemessen. Die Untersuchungen erstreckten sich auf Triglycolamidsäure, Diglycolamidsäure, Hippursäure, Glycocoll, Acetamid, Propionamid, Benzamid, Harnstoff, Salicylsäureamid, Oxamid, Malonylamid, Succinamid, Succinimid, Cyanwasserstoff, Alloxan, Alloxantin, Parabansäure, Harnsäure, Dibenzamid, Phtalimid, Cyanursäure und salpetrige Säure. Die Quecksilberionenkonzentrationen der Imidverbindungen erweisen sich als auffallend gering, was ihre Erkennung ermöglicht. *Bs.*

J. E. Trevor. Elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten [2]). — Mathematische Entwickelung, wie sich die EMK von Konzentrationsketten ohne Diffusion ändert, wenn die Verdünnungswärme, die nur bei verdünnten Lösungen zu vernachlässigen ist, in Betracht gezogen wird. Die Bestätigung seiner Formeln steht aus, da es an genügend genauer Kenntnis der Verdünnungswärmen fehlt. *H. D.*

R. Abegg und E. Bose. Über den Einfluß gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten und auf die Diffusionsgeschwindigkeit; Neutralsalzwirkungen [3]). — Nach der Nernstschen Theorie der Konzentrationsketten verschwindet die Potentialdifferenz an der Grenzfläche zweier Elektrolyte, wenn ein anderer Elektrolyt in so großer Menge beiden zugesetzt wird, daß er so gut wie allein die Stromleitung übernimmt; völliges Verschwinden tritt nur ein, wenn die Menge des zugesetzten Elektrolyten unendlich groß ist. Diese Forderung der Nernstschen Theorie wird mathematisch abgeleitet. Es werden einige Vorlesungsversuche beschrieben, die die Ab-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 384—423. — [2]) J. physic. Chem. 3, 95—106. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 545—555; Physik. Zeitschr. 1, 1—2; JB. schles. Ges. f. Kultur.

hängigkeit der Diffusion von der Beweglichkeit der Ionen illustrieren, wodurch die abgeleiteten Gleichungen qualitativ bestätigt werden. Die Diffusion von Säuren und Basen wird durch Anwesenheit ihrer Neutralsalze erhöht. Darauf führen Verfasser die bekannte Verstärkung der katalytischen Wirkung von H-Ionen durch Zusatz von Neutralsalzen zurück. *H. D.*

Wilder D. Bancroft. Berichtigung[1]). — Es wird ein Irrtum berichtigt, der sich in die Arbeit von Cady[2]) über die *elektromotorischen Kräfte zwischen Amalgamen* eingeschlichen hatte. Dort wurde behauptet, daß die Arbeitsleistung beim Transport von einem Äquivalent Zink aus einer Lösung in eine andere von verschiedener Konzentration die nämliche sei, gleichviel, ob man dem Zink die Formel Zn_1, Zn_2 oder Zn_x zuerteilt. Unter dieser Voraussetzung beträgt dann die zum Transport eines Äquivalents Zn_2 erforderliche Elektrizitätsmenge das Doppelte wie beim Zn_1. Die *elektromotorische Kraft* des Konzentrationselementes ist aber, wenn Zn_2 im Amalgame angenommen wird, die Hälfte des Betrages, den man erhalten würde, wenn dem Zink im Amalgam die Formel Zn_1 zukommen würde. Die elektromotorische Kraft ergibt also den Grad der Komplexität für das Zinkmetall im Amalgam, vorausgesetzt, daß die Verdünnungswärme keinen meßbaren Wert besitzt. *R.*

Alex A. Beadle. Die Verwendung von Eisen als wirksames Element in Primärbatterien[3]). — Verfasser bespricht das Eisenkohleelement von Pauling[4]), der als Elektrolyten Eisenchlorid benutzt, und die Erklärung seiner Wirkungsweise nach Küster[5]). *Op.*

Hermann Felgenhauer. Trockenelement mit Nachfüllrohr. [D. R.-P. Nr. 101485][6]). — Die Kohlenelektrode, welche von der den Elektrolyten enthaltenden Füllmasse umgeben ist, ist von einem mit vielen Löchern versehenen Bleirohr schraubenförmig umwunden, zum Zwecke, den nachgefüllten Elektrolyten gleichmäßig über die ganze Füllmasse zu verteilen. *Op.*

Franz Emil Singer. Verfahren zur Verhinderung der festen Niederschläge auf der Kohle bei galvanischen Elementen. [D. R.-P. Nr. 105282][7]). — Die Kohle wird mit einem dünnen Überzug von Zement versehen. Der Zementüberzug ist einesteils genügend porös, um den Stromdurchgang zu ermöglichen, anderenteils imstande, ein Ansetzen der Niederschläge auf der Kohle zu verhindern. *Op.*

[1]) J. physic. Chem. 3, 107. — [2]) Daselbst, 2, 554; JB. f. 1898, S. 166. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 332—333. — [4]) JB. f. 1897, S. 280. — [5]) Daselbst, S. 280. — [6]) Patentbl. 20, 172. — [7]) Daselbst, S. 856.

Jules Cerpaux und Amédée Wilbaux. Galvanische Batterie. [D. R.-P. Nr. 102456][1]). — Ein mit Schraubengewinde versehener Kupferstab ist von Graphitstücken umgeben, welche von einem Kupferbügel und einer diesen umgebenden Hülle aus Hanfgewebe und dergleichen zusammengehalten werden. Die so hergestellte negative Elektrode wird von einem, die positive Elektrode bildenden geschlitzten Zinkzylinder eingeschlossen. Aus Isolierstoff hergestellte, mit Nuten versehene Scheiben bilden Boden und Deckel der Batterie und werden durch die am Kupferstab befindlichen Muttern gegen die Enden des Kupferbügels und Zinkzylinders gepreßt. Die so hergestellte Batterie wird durch Eintauchen in Fluß-, See- oder Meerwasser in Betrieb gesetzt. Sie kann zum Entfernen von in Wasser aufgelösten, beim Betriebe der Batterie in unlösliche Verbindungen sich umsetzenden Salzen benutzt werden. *Op.*

Société anonyme des mines de Jauli. Galvanische Batterie. [D. R.-P. Nr. 101394][2]). — Die Erregerflüssigkeit und die Masse der positiven oder negativen Elektrode enthalten, um eine vollständige Depolarisation zu erzielen, entweder ein Vanadinsalz und eine Vanadinsäure oder Vanadindioxyd. Ein derartiges Element besitzt zweckmäßiger Weise ein äußeres Gefäß mit 20 Proz. Chlornatriumlösung, in welche eine amalgamirte Zinkelektrode eintaucht, sowie ein inneres poröses Gefäß zur Aufnahme einer Kohlenplatte, welche von einem Gemisch von Retortenkohle, zerkleinertem Braunstein und geschmolzener Vanadinsäure umgeben ist. Dieses Gefäß enthält außerdem eine Lösung von Schwefelsäure, Vanadinsäure und Chlorwasserstoffsäure. Die Depolarisation ist infolge der vereinigten Wirkung der Chlorsäure, des Sauerstoffs und des Chlors eine äußerst energische. Außerdem wird die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs durch die Gegenwart der Vanadinsäure reguliert, welche permanent in Hypervanadinsäure übergeführt wird. Die letztere wird ihrerseits sofort durch die Chlorsäure in Vanadinsäure zurückgeführt, während die Chlorsäure ein Äquivalent Chlor und vier Äquivalente Sauerstoff frei läßt. Diese Umsetzung setzt sich im Kreislauf fort, solange ein Chlorat in Gegenwart von Vanadinsalz vorhanden ist. *Op.*

Henry Kaspar Heß. Galvanische Batterie mit Zuführung neuer und Abführung der erschöpften wirksamen Masse. [D. R.-P. Nr. 100133][3]). — Den hohlen Kohlenelektroden, welche poröse oder perforierte Seitenwände besitzen, wird während des Betriebes

[1]) Patentbl. 20, 375. — [2]) Daselbst, S. 114. — [3]) Daselbst, S. 6.

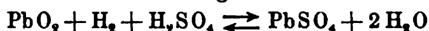
frische wirksame Masse in körnigem oder halbflüssigem Zustande durch Rohrleitungen, die mit geeigneten Speisevorrichtungen versehen sind, zugeführt. Es wird eine Ausführungsform des Verfahrens beschrieben, bei dem Zink und Kohle die Elektroden sind, Zinkamalgam und durch Schwefelsäurezusatz halbflüssig gemachtes Bleisuperoxyd die wirksamen Massen bilden. Die zersetzte wirksame Masse wird durch die Rohrleitung entfernt und mittels einer Pumpe einer geeigneten Vorrichtung zur Regeneration zugeführt. *Op.*

J. E. Fuller. Umkehrbare galvanische Batterie. [D. R.-P. Nr. 100 777][1]). — Die Zellen des Batteriebehälters sind durch horizontale Wände in zwei Kammern geteilt, von denen die obere die Elektroden enthält, während die untere die Erregerflüssigkeit aufnimmt, wenn die Batterie nicht arbeitet. Die Wand besitzt zwei Kanäle, welche durch eine als Hahn ausgebildete Spindel geöffnet bezw. geschlossen werden. Im ersteren Falle tritt beim Umdrehen des Batteriebehälters durch den Kanal die Erregerflüssigkeit aus der einen Kammer in die andere, während zu gleicher Zeit die Luft aus dieser Kammer durch einen anderen Kanal in die erste Kammer entweicht. In der Spindel ist behufs Ausgleichs des in dem Batteriebehälter durch sich bildende Gase etwa entstehenden Überdrucks ein durch ein Ventil verschlossener Ausströmungskanal für jene vorgesehen. Die Spindeln können mittels eines durch Handgriff zu betätigenden Getriebes gleichzeitig in Bewegung gesetzt werden. *Op.*

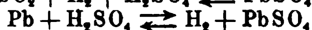
F. Dolezalek. Beiträge zur Theorie des Bleiakkumulators[2]). — Die Arbeit teilt sich in zwei getrennte Teile: 1. *Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Säurekonzentration in verdünnter Lösung.* Mit Hilfe einer in einer früheren Arbeit[3]) abgeleiteten Formel über die Berechnung der EMK aus den Dampfspannungen und mit Hilfe eines Kreisprozesses gelangt Verfasser zu der Formel $E_c = 1{,}895 + 0{,}120 \log c + 0{,}001\, c$, aus der sich die EMK bei der Konzentration c in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Meßergebnissen berechnen läßt. Dieselbe Formel ergibt sich direkt aus der Nernstschen Theorie. Verfasser führt diese Ableitung mit Hilfe der Liebenowschen Superoxydtheorie (die Le Blancsche Theorie führt zu gleichem Ergebnis) durch. Bei sehr kleinen Säurekonzentrationen müßte die EMK des Bleiakkumulators Null werden, und bei noch kleineren sich umkehren.

[1]) Patentbl. 20, 81. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 533—539. — [3]) Daselbst, 4, 349; JB. f. 1898, S. 174.

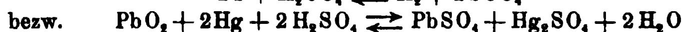
Das ist aber wegen der Hydrolyse des Bleisulfates praktisch nicht zu erreichen. Die EMK in einer reinen Bleisulfatlösung ist bei 0° 1,25 Volt, woraus sich eine etwa 5proz. hydrolytische Dissoziation des $PbSO_4$ berechnet. 2. *Abhängigkeit der einzelnen Elektrodenpotentiale von der Säurekonzentration.* Verfasser bestimmt die Potentialdifferenz der beiden Elektroden eines Akkumulators einzeln gegen eine Wasserstoff- und eine Quecksilbersulfatelektrode, die beide in bezug auf SO_4'' reversibel sind.



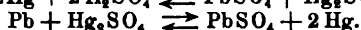
$$PbO_2 + H_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O$$



$$Pb + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2 + PbSO_4$$



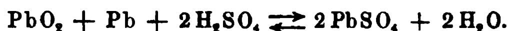
bezw. $$PbO_2 + 2Hg + 2H_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + Hg_2SO_4 + 2H_2O$$



$$Pb + Hg_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + 2Hg.$$

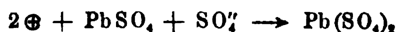
Die elektromotorische Kraft des ersten Vorganges läßt sich mit Hilfe der Dietericischen Dampfspannungswerte[1]) berechnen; die Übereinstimmung mit den Messungen liegt innerhalb der Beobachtungsfehler. Die Reaktionsgleichung der zweiten Kombination läßt voraussehen, daß die EMK der PbO_2-Elektrode gegen die $HgSO_4$-Elektrode sich stark, diejenige von Pb gegen Hg_2SO_4 nicht mit der Säurekonzentration ändert, weil bei letzterer weder Säure oder Wasser gebildet wird, noch auch verschwindet. Die Beobachtung bestätigt dies. — Die Selbstentladung der Akkumulatoren, die durch Verunreinigungen und dadurch entstehende Lokalströme veranlaßt wird, nimmt mit steigender Säurekonzentration sehr stark zu, was die Theorie verlangt und die Praxis bestätigt. *H. D.*

K. Elbs. Zur Theorie der Bleiakkumulatoren[2]). — Die Gleichung des Akkumulators lautet



$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Sie sagt aber nichts über den Mechanismus der PbO_2-Bildung aus. Liebenow nimmt geladene PbO_2-Ionen an, also die Reaktion $PbO_2' + 2\oplus \rightleftarrows PbO_2$. Elbs dagegen ist der Ansicht, daß sich zunächst Salze des vierwertigen Bleies bilden, die dann zerfallen.



$$2\oplus + PbSO_4 + SO_4'' \longrightarrow Pb(SO_4)_2$$



$$Pb(SO_4)_2 + H_2O \longrightarrow PbO_2 + 2H_2SO_4.$$

Der letzte Vorgang sei irreversibel und somit auch der Akkumulator. Zwar scheinen Dolezaleks Messungen[3]) die Reversibilität des Akkumulators zu beweisen, Elbs glaubt aber, daß die Messungen nicht so genau sind, um nicht doch einen irreversiblen Prozeß von geringem Energieverlust möglich erscheinen zu lassen. Für

[1]) Ann. Phys. 50, 57; JB. f. 1893, S. 48. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 6. 46—47. — [3]) JB. f. 1898, S. 174.

die Theorie von Elbs sprechen folgende Eigenschaften des Bleies: PbO_3''-Ionen sind für alkalische Lösungen nachgewiesen, für saure aber unwahrscheinlich. Es gibt verschiedene Bleitetrasalze, die an der Anode entstehen und mehr oder minder schnell hydrolytisch zerfallen, z. B. $(NH_4)_2PbCl_6$. Die Frage, warum CuO_3''- und ZnO_2''-Ionen, die in alkalischen Zn- oder Cu-Lösungen sicher vorhanden sind, nicht als CuO_2 oder ZnO_2 ausfallen können, beantwortet sich mit der Theorie Elbs: sie können eben keine vierwertigen Metallionen bilden. Das dem Bleipersulfat isomere Plumbisulfat, $Pb(SO_4)_2$, und zwei seiner Doppelsalze, $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3$ und $K_2Pb(SO_4)_3$, sind von Fischer unter Elbs' Leitung dargestellt worden. Das einfache Salz ist weiß, die Doppelsalze sind gelb. Alle zerfallen in Wasser allmählich unter Superoxydbildung. Das Disulfat löst sich in konzentrierter Salzsäure zu gelber Lösung und ist dann ziemlich beständig. In der sich an diesen Vortrag von Elbs anschließenden Debatte weist Nernst darauf hin, daß, wenn der Zerfall des Tetrasalzes einen so kleinen Energieverlust mit sich bringt, daß derselbe sich genauen Messungen entzieht, der Vorgang auch nicht so schnell verlaufen kann, wie es der Vorgang im Bleiakkumulator tut[1]). *H. D.*

Martin Mugdan. Studien am Bleiakkumulator[2]). — Verfasser konstatiert, daß auch in 10proz. Schwefelsäure und bei der hohen Stromdichte von 0,02 Amp./qcm sich bei der Entladung des Akkumulators im wesentlichen Sulfat bildet, und zwar primär. Überschwefelsäure bewirkt keine Erhöhung der elektromotorischen Kraft des Akkumulators, was der Fall sein müßte, wenn die Theorie von Darrieus richtig wäre. Berechnung der Konzentrationsketten $+ Pb \mid PbSO_4 - H_2SO_{4\,verd.} - H_2SO_{4\,conc.} - PbSO_4 \mid Pb -$ und $- PbO_2 \mid PbSO_4 - H_2SO_{4\,verd.} - H_2SO_{4\,conc.} - PbSO_4 \mid PbO_2 +$ nach der Nernstschen Formel gibt bei verdünnten Säuren gute, bei konzentrierten keine Übereinstimmung mit den Messungen; letzteres war zu erwarten, da die Nernstsche Formel nicht für konzentrierte Lösungen gilt. *H. D.*

Akkumulatorenfabrik Maaßen. Elektrischer Sammler. [D. R.-P. Nr. 100878][3]). — Die durch ausziehbare poröse Scheidewände hergestellten Abteile einer porösen Zelle sind mit einer aus einer Mischung von Bleioxyden mit organischen Kalksalzen, sowie mit Alkalisulfaten und Schwefelsäure bestehenden Masse gefüllt. In diese ragen entsprechend geformte Stromableiter. Ein

[1]) Der Einwand ist nicht stichhaltig. *Bdl.* — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 309—320. — [3]) Patentbl. 20, 113.

solcher Sammler besitzt eine lange Lebensdauer und sicheres Entladen unter Ausschluß von Kurzschluß. *Op.*

Hugo Bornträger. Über einen neuen Akkumulator[1]). — Verfasser hat einen Bleischwammakkumulator konstruiert, dessen Platten er darstellt, indem er fein verteilten Bleischwamm unter hohem Druck zusammenpreßt. Die positiven Platten werden durch den Strom umformiert. *Op.*

Jules Julien. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden aus rückständigem, mit Sulfat verunreinigtem Bleisuperoxyd. [D. R.-P. Nr. 101524][2]). — Von alten Sammlern rückständiges, mit Sulfat verunreinigtes Bleisuperoxyd wird mit Chlornatrium, -kalium oder -magnesium zusammengeschmolzen. Aus dieser Masse werden sodann die Sulfate und Oxyde durch Auslaugen entfernt, worauf das zurückgebliebene kristallinische Bleioxychlorid zur Herstellung der Elektroden benutzt wird. *Op.*

A. John Marquard. Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler. [D. R.-P. Nr. 102635][3]). — Vorliegende Erfindung bezieht sich auf rost- oder gitterartige Sammlerelektroden, bei welchen die Erzeugung der wirksamen Schicht auf elektrochemischem Wege bewirkt wird, und bezweckt, den stromabführenden Bleikern genügend stark zu erhalten. In Betracht kommt hierbei das bekannte Verfahren, die wirksame Schicht durch Umwandlung der Oberfläche der Bleiplatte in Bleisulfid und durch elektrolytische Reduktion der letzteren in metallisches Blei zu erzeugen, wobei die Bleiplatte unter Umhüllung mit Schwefel in einem geschlossenen Behälter annähernd bis zur Schmelztemperatur erhitzt wird. — Nach vorliegender Erfindung werden die Leisten oder Rippen der Platten, bevor sie der vorstehenden Behandlung zur Erzeugung der wirksamen Schicht unterworfen werden, an ihren Außenflächen mit einem Überzug bedeckt, welcher der Schmelztemperatur des Bleies widersteht und dauernd auf den Platten verbleibt. Dieser Bedingung entspricht neben Asbest am besten ein Email von folgender Zusammensetzung: Fluorcalcium 4,9 Proz., Feldspat 45,6 Proz., Natriumsilikat 25,3 Proz., Kieselsäure 4,9 Proz., Baryumsulfat 19,3 Proz. Die Aufbringung desselben geschieht so, daß man den Stoff in Pulverform mit einem geeigneten Flußmittel gemischt aufträgt und die von ihm bedeckten Stellen einer Flamme von hoher Temperatur aussetzt. Hierbei schmilzt das Email, das Blei aber nicht. — Bei derartig her-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 324. — [2]) Patentbl. 20, 114. — [3]) Daselbst, S. 414.

gestellten Platten verbleibt nach Herstellung der wirksamen Schicht ein zusammenhängendes Bleiskelett, das an den nicht von letzterer bedeckten Stellen durch den Überzug geschützt ist. *Op.*

The Crowdus Accumulator Syndicate Lim. Verfahren zur Herstellung von Bleischwammplatten für Elektrizitätssammler. [D. R.-P. Nr. 103583][1]. — Die Bleischwammplatten werden dadurch hergestellt, daß aus Bleisauerstoffverbindungen geformte Platten als Kathode in einer Flüssigkeit formiert werden, die aus einer wässerigen Lösung von Sulfaten leicht oxydierbarer Metalle besteht, welcher zur Wiederauflösung des aus ihr sich abscheidenden Metalls eine hinreichende Menge Schwefelsäure hinzugesetzt wird. Hierdurch wird ein abwechselndes Laden und Entladen der Formierungsbatterie vermieden. *Op.*

Oskar Behrend. Akkumulatoren mit Glaspulverfüllung in den Elektrodenzwischenräumen. [D. R.-P. Nr. 103044][2]. — Der Zwischenraum zwischen den Elektroden ist mit Glaspulver ausgefüllt, dessen Korngröße derartig gewählt ist, daß er einerseits mit der Flüssigkeit keinen Schlamm bildet, andererseits aber imstande ist, bei einem etwaigen, nach dem Laden des Sammlers stattfindenden Abgießen der Flüssigkeit von dieser soviel zurückzuhalten, daß der Sammler in seinem Betriebe keine Störung erleidet. *Op.*

Albert Tribelhorn. Elektrische Sammelbatterie. [D. R.-P. Nr. 100776][3]. — Die Sammelbatterie weist gefäßförmige, übereinander gestellte Elektroden auf, welche aus einer zickzack- oder wellenförmigen Bodenplatte bestehen, die an ihren höchsten und niedrigsten Stellen abwechselnd nach oben und unten gerichtete prismatische Masseblöckchen bezw. von Masse überzogene Metallblöcke oder -streifen trägt. Die Elektroden sind durch Glaskugeln voneinander isoliert. *Op.*

Alexis Werner. Erregerflüssigkeit für Sammelbatterien. [D. R.-P. Nr. 100972][4]. — Die Erregerflüssigkeit besteht aus einer Lösung von Cadmium-, Magnesium- und Zinksulfat, wobei das Magnesium als Härtungsmittel für den bei der Ladung auf der Kathode entstehenden Niederschlag der in der Erregerflüssigkeit enthaltenen Metalle dient. Das Zinksulfat kann durch ein Metallsulfat der Eisengruppe ersetzt werden. Die hierbei benutzten positiven Elektroden sind Gitter aus Blei oder Antimonblei, mit Bleioxyd gefüllt. Die negativen Elektroden werden aus dünnen

---

[1]) Patentbl. 20, 503. — [2]) Daselbst, S. 449. — [3]) Daselbst, S. 81. — [4]) Daselbst, S. 64.

Bleiplatten von galvanisiertem Eisen, Kupfer, Zink oder irgend einem anderen Metall gebildet, welches mit einer Legierung aus Zink, Magnesium und Cadmium bedeckt wird. Diese Legierung wird während der Ladung des Akkumulators abgelagert und während der Entladung aufgelöst. *Op.*

Akkumulatorenfabrik, Aktiengesellschaft Berlin. Einrichtung zur Verhütung des Überladens oder zu tiefen Entladens von Sammelbatterien. [D. R.-P. Nr. 102337][1]. — Um den Strom einer Sammlerbatterie in dem Augenblick der Vollendung der Ladung oder Entladung abzuschneiden, wird eine oder werden mehrere galvanische Zellen mit der Batterie in Hintereinanderschaltung verbunden. Die eine Elektrode jeder Zelle besteht aus einer Aluminiumplatte, die andere aus irgend einer metallisch leitenden Substanz, während der Elektrolyt entweder ein durch den Strom ausfällbares Metall oder irgend welche Ionen als Depolarisatoren enthält, die beim Stromdurchgang in umkehrbarer Weise ihre Wertigkeit ändern. *Op.*

Fritz Cremer. Voltametrischer Lademelder für Sammelbatterien. [D. R.-P. Nr. 100825][2]. — Ein elektrischer Anzeigeapparat (Galvanometer, Klingel u. dergl.) wird einerseits an eine Elektrode angeschlossen, auf welche bei der Entladung der Sammelbatterie aus dem Elektrolyten ein Metall niedergeschlagen wird, und die aus einem elektrischen Leiter besteht, der in der Spannungsreihe eine von dem Metall des Elektrolyten abweichende Stelle einnimmt. Andererseits ist dieser Meldeapparat mit einer zweiten in den Elektrolyten eintauchenden Elektrode, welche aus dem Metall des Elektrolyten besteht, verbunden. Bei vollständiger Auslösung des niedergeschlagenen Metalls wird durch die zwischen der Niederschlagselektrode und dem Elektrolyten entstehende Potentialdifferenz ein Strom erzeugt, der den Meldeapparat in Bewegung setzt. *Op.*

Fritz Cremer. Voltametrischer Lademelder für Sammlerbatterien. [D. R.-P. Nr. 103825. Zusatzpatent zu Nr. 100825. Vorsteh. Refer.][3]. — An Stelle einer Niederschlagselektrode aus einem Material, welches in der Spannungsreihe eine vom Metall des Elektrolyten abweichende Stelle einnimmt, wird hier eine solche aus einem Material verwendet, welches in der Spannungsreihe von dem Metall des Elektrolyten möglichst wenig abweicht, sich aber leicht polarisiert und im polarisierten Zustande die

[1] Patentbl. 20, 323. — [2] Daselbst, S. 113. — [3] Daselbst, S. 465.

nötige Potentialdifferenz gegenüber dem Elektrolyten besitzt, um die Anzeigevorrichtung in Tätigkeit zu setzen. *Op.*

Arthur Melville Scott. Studien über Polarisationskapazität[1]). — Die Messungen geschahen mittels der Wheatstoneschen Brücke mit eingeschalteten Kondensatoren. Die Elektrode, deren Kapazität gemessen werden sollte, wurde klein gewählt, die ihr gegenüberstehende Elektrode groß, so daß die gesamte, gemessene Polarisation nur auf ersterer saß, deren Kapazität so allein meßbar wurde. Zunächst wurde Blattgold als Mittelleiter eingeschaltet, und es ergab sich, daß man dieses als Kondensator mit nebengeschaltetem Flüssigkeitswiderstande auffassen muß, welch letzterer durch die stets vorhandenen Poren im Blattgold dargestellt wird. Blattplatin besitzt keine Poren, wirkt also als reiner Kondensator. — Kapazitätsmessungen wurden an Platin, Gold, Aluminium, Silber, Blei und Quecksilber gemacht. Die Kapazität des Platins wird durch die okkludierten Gase bestimmt, ebenso diejenige der Metalle Au und Al als Kathoden. Als Anode geht Gold bei hoher Spannung in Lösung, Aluminium bedeckt sich mit einer nichtleitenden Schicht. Die Polarisationskapazität von Silber und Blei wird durch die in Lösung gegangenen Metallionen bedingt. Die Polarisationskapazität des Quecksilbers ändert sich mit der Polarisationsspannung, und zwar tritt ein Minimum der kathodischen Kapazität an der Stelle auf, wo die Polarisationsspannung der Potentialdifferenz zwischen dem Quecksilber und dem betreffenden Elektrolyten entspricht. Minimum der Kapazität und Maximum der Oberflächenspannung fallen stets zusammen. *H. D.*

Elsa Neumann. Über die Polarisationskapazität umkehrbarer Elektroden[2]). — Verfasserin entwickelt die Formeln von Warburg über die Polarisationskapazität unpolarisierbarer Elektroden für den Fall, daß noch ein zweites Metallsalz mit gleichem Anion zugegen ist, und prüft sie an Quecksilberelektroden in Lösungen von $Hg_2SO_4 + H_2SO_4$, sowie an Silberelektroden in Lösung von $HNO_3 + AgNO_3$. Die Forderungen der Formel bestätigen sich größtenteils. *H. D.*

Hans Jahn. Über die galvanische Polarisation in den Lösungen der Alkalisulfate[3]). — Aus thermodynamischen Überlegungen ist Verfasser zu einer Formel für die Polarisation bei der Elektrolyse von Salzlösungen $p = \varphi + \gamma \log J$ gelangt (p Polarisation, J Stromstärke, φ eine von J unabhängige Größe und γ

---

[1]) Ann. Phys. 67, 388—420; Dissert. Göttingen. 1898. — [2]) Ann. Phys. 67, 500—534. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 77—88.

ein Proportionalitätsfaktor), die er für verdünnte Säuren galvanometrisch und kalorimetrisch, für Alkalisulfate aus meßtechnischen Gründen nur galvanometrisch prüfen konnte[1]). Er holt die kalorimetrischen Messungen jetzt nach, und findet, daß die Alkalisulfate der Formel ebensogut gehorchen als die Säuren. *H. D.*

Frédérik Battelli. Studien über die Elektroden von d'Arsonval und von du Bois-Reymond[2]). — Die für gewisse physiologische Untersuchungen häufig als vollkommen unpolarisierbar benutzten Elektroden von d'Arsonval (?) und von du Bois-Reymond (Zinkamalgam in Zinksulfat) wurden durch mehrere Methoden auf ihre Polarisierbarkeit geprüft. Es ergab sich, daß die ersten nicht, die letzteren aber vollkommen unpolarisierbar, also nur letztere zu feinen physiologischen Messungen zu empfehlen sind. *H. D.*

Konrad Norden. Über den Vorgang an der Aluminiumanode [ein Beitrag zur elektrochemischen Umformung von Wechselstrom in Gleichstrom][3]). — Die Haut, die sich bei anodischer Polarisation auf Aluminium bildet und so den Stromdurchgang erschwert (Gleichrichter), löst sich ab, wenn kurz darauf kathodisch polarisiert wird, weil der Strom nicht imstande ist, Aluminiumhydroxyd zu reduzieren, und es entweicht Wasserstoff, mehr als dem Faradayschen Gesetz entspricht. Verfasser analysierte die abgestoßene Haut und fand ein Gemisch von basischem Aluminiumsulfat, Aluminiumhydroxyd und Aluminium. Das Mehr an Wasserstoff rührt von der chemischen Auflösung der mit abgerissenen metallischen Aluminiumflitterchen her. Verfasser macht sich ein Bild des Vorganges, indem er ihn in Einzelvorgänge zerlegt. *H. D.*

W. A. Caspari. Über elektrolytische Gasentwickelung[4]). — An platinierten Platinelektroden tritt eine sichtbare elektrolytische Knallgasentwickelung bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur in saurer Lösung bei 1,55 bis 1,56 Volt ein. Die elektrolytische Wasserstoffentwickelung ist an platiniertem Platin reversibel, während andere Metalle infolge Überspannung den Vorgang irreversibel machen. Diese Überspannung wird durch hohe Stromdichte vergrößert, wird aber nur wenig von der Oberflächenbeschaffenheit beeinflußt. Auch in der rein chemischen Wasserstoffentwickelung ist der Wert der Überspannung mit ausschlaggebend. Brom und Jod scheiden sich an Platin reversibel

[1]) JB. f. 1898, S. 177. — [2]) Arch. ph. nat. [4] 7, 309—325. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 159—167, 188—202. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 89—97.

ab. Silber scheidet sich selbst aus komplexen Salzen trotz der sehr geringen Ionenkonzentration reversibel ab. *Hz.*

Alfred Coehn. Über Wasserstoffentwickelung; nach Versuchen von Caspari[1]). — Bei der elektrolytischen Wasserstoffentwickelung ist die elektromotorische Kraft, die man anwenden muß, um eine Wasserstoffgasentwickelung zu bekommen, abhängig von dem Kathodenmaterial. Tritt die Wasserstoffentwickelung an platinierten Platinkathoden aus Schwefelsäure z. B. bei 1,67 Volt auf, so muß man zur Entwickelung an Zinkelektroden 2,37 Volt anwenden. Durch ein Wasserstoffvoltameter $Pt_{H_2} \mid \overrightarrow{H_2SO_4} \mid Pt_{H_2}$ kann man Strom i senden mit einer Spannung $= i.w$ (w = Widerstand), also unendlich kleine Ströme mit unendlich kleinen Spannungen. Ersetzt man die Kathode jedoch durch andere Metalle, so muß man, weil an diesen der Wasserstoff schwerer herausgeht, eine „Überspannung“ anwenden, und zwar bei

Pt platiniert	0,005 Volt	Pd	0,48 Volt
Au	0,02 „	Sn	0,53 „
Pt blank	0,09 „	Pb	0,64 „
Ag	0,15 „	Zn	0,70 „
Cu	0,23 „	Hg	0,78 „

Diese Tatsache erklärt eine große Reihe chemischer und elektrochemischer, bisher unerklärt gebliebener Erscheinungen. Verfasser führt folgende Beispiele an: Quecksilber, d. h. Amalgamation, erschwert die Wasserstoffentwickelung durch Zink. Reines Zink löst sich nicht in Säuren, obwohl es ein wasserzersetzendes Metall ist, denn an ihm entweicht der Wasserstoff schwer; ist es dagegen z. B. mit Ag oder Cu in Berührung, so löst es sich leicht und der Wasserstoff erscheint an diesem Metall. Blei und Zink dürften in saurer Lösung überhaupt nicht elektrolytisch fällbar sein (d. h. der Akkumulator wäre nicht möglich), wenn Wasserstoff an ihnen ebenso leicht entwiche als an Platin. Verfasser meint, daß die Erscheinung mit der Löslichkeit des Wasserstoffs in den betreffenden Metallen in Verbindung zu bringen sei. *H. D.*

A. Binz und A. Hagenbach. Über die reduzierende Wirkung elektrolytisch abgeschiedener Metalle[2]). — Verfasser reduzierten eine Indigosuspension sowie Lösungen von Diaminreinblau, Ponceau R und Patentblau N elektrolytisch an verschiedenem Kathodenmaterial, und benutzen die Versuche zur Entscheidung der Frage, ob die Reduktion durch den in Freiheit gesetzten Wasserstoff oder durch das als Kathodenmaterial dienende Metall

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 37—41. — [2]) Daselbst, S. 261—271.

besorgt wird. Sie benutzten Quecksilberkathoden in verschiedenen Lösungen und wandten verschiedene Stromdichten an, so daß manchmal Amalgame von Na, Zn, Pb u. s. w. entstanden, manchmal nicht, sowie Zinkkathoden in verschiedenen Zinklösungen. Sie schließen aus ihren Versuchen, daß zwar naszierender Wasserstoff die Farbstoffe reduzieren kann, daß aber gleichzeitig, und zwar viel schneller, durch die gebildeten Metalle Na, K, Zn u. s. w. Reduktion eintritt. Es kommt wohl nur auf das Kathodenpotential bei der Elektrolyse an, und über dasselbe haben leider Verfasser es an irgend welchen Angaben fehlen lassen. *H. D.*

Elektrochemie. Elektrolyse.

Wilhelm Kösters. Über die Ladung elektrolytisch frisch hergestellter Gase [1]). — Bei Regenfall oder an Wasserfällen geht die normale positive Luftelektrizität in negative über (Lenard); läßt man Gasblasen durch Wasser treten, so sind Gas und Flüssigkeit entgegengesetzt geladen (W. Thomson); elektrolytisch entwickeltes Gas hat eine elektrische Ladung, deren Stärke und Vorzeichen mit der Natur des Gases, der Flüssigkeit und der Elektroden wechselt (Townsend). Nach den Versuchen des Verfassers sind die letzten beiden Erscheinungen identisch und eine Umkehrung der Lenardschen Wasserfallelektrizität. Der Verfasser läßt in einem geeigneten Apparate elektrolytisch entwickeltes und chemisch entwickeltes, filtriertes und elektrolytisch vollkommen neutrales Gas durch verschiedene Flüssigkeiten hindurchströmen und findet analoge Ladungen. Bei elektrisch entwickelten Gasen sind die Ladungen weit größer, zum Teil, weil die Gase feinen Flüssigkeitsstaub mitreißen. Auch chemisch entwickeltes Gas konnte durch Beladen mit Staub aktiver gemacht werden. Die bei der Elektrolyse erhaltene Ladung entsteht an der Oberfläche des Elektrolyten; schichtet man auf Schwefelsäure, die sich gegen Wasserstoff wie die meisten Flüssigkeiten negativ verhält, einen sich positiv ladenden Alkohol, so zeigt sich die dem Alkohol entsprechende Ladungserscheinung. Die Ladung ist mit der Ausströmungsgeschwindigkeit und mit kleinen Verunreinigungen der Flüssigkeit sehr variabel. 0,007 Proz. Schwefelsäure in Wasser drückte die Ladung von 15 Volt. pro Viertelminute auf Null herab. Rosanilin wirkt in Mengen, die sich noch nicht

[1]) Ann. Phys. [N. F.] 69, 12—33.

durch eine Färbung des Wassers verraten. Ebenso setzt das in der durchströmten Flüssigkeit sich lösende Gas die Ladung stark herab. Beim Durchströmen von Wasserstoff durch wenig absorbierende, konzentrierte Schwefelsäure ist ein Einfluß der Temperatur auf die Höhe der Ladung nicht zu erkennen. *W. A. R.*

Joseph William Richards und Charles W. Roepper. Verfahren und Darstellung von Schwefelmetallen auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 100876][1]). — Die allgemeine Grundlage des Verfahrens besteht darin, daß man das Metall, dessen Schwefelverbindung hergestellt werden soll, als Anode bei der Elektrolyse einer Hyposulfitlösung benutzt. Das Schwefelmetall bildet sich an der Anode und fällt zu Boden. Wird ein Doppelsulfid oder ein Gemenge von Sulfiden gewünscht, so stellt man die Anode aus einer Legierung der Metalle her, deren Schwefelverbindung miteinander vermengt dargestellt werden soll. Bei der Darstellung von Schwefelcadmium (Cadmiumgelb des Handels) z. B. verwenden die Erfinder eine 10 proz. Lösung von Natriumhyposulfit, an dessen Stelle jedoch auch jedes andere lösliche Hyposulfit verwendet werden kann. Die Kathode kann aus Kohle oder einem anderen Material bestehen, das vom Elektrolyten oder den an der Kathode entwickelten Produkten der Elektrolyse nicht angegriffen wird. Bei einzelnen Sulfiden, unter anderem beim Cadmiumsulfid, zeigte sich, daß der Niederschlag die beste Farbe hat, wenn der Elektrolyt warm ist, etwa 75° C hat. Bei anderen Sulfiden, wie beim Schwefelantimon, wird eine bessere Farbe bei einem kalten Bade erzielt. Die Gegenwart anderer löslicher Salze im Elektrolyten neben den Hyposulfiten befördert häufig die Bildung der gefällten Sulfide und verbessert deren physikalische Beschaffenheit. So ist bei der Darstellung von Schwefelcadmium der Zusatz von etwa 5 Proz. Chlornatrium zum Elektrolyten insofern vorteilhaft, als hierdurch die Leitungsfähigkeit erhöht und das Verfahren beschleunigt wird. Das Verfahren ist auf die Darstellung aller Schwefelmetalle anwendbar, mit Ausnahme jener, welche im Elektrolyten löslich sind. *Op.*

Ch. W. Roepper und J. W. Richards. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Verbindungen durch Wechselstrom. [D. R.-P. Nr. 105007][2]). — Das Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von chemischen Verbindungen besteht darin, daß man einen Wechselstrom durch einen Elektrolyten leitet, von dem ein Bestandteil, auf die Elektroden elektrolytisch und ab-

[1]) Patentbl. 20, 44. — [2]) Daselbst, S. 810.

wechselnd wirkend, mit dem Elektrodenmaterial eine Verbindung eingeht, die im Elektrolyten und in dem an der anderen Elektrode gebildeten Produkte unlöslich ist und von den Elektroden zu Boden fällt. Eine Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß, während an einer Elektrode die unlösliche Verbindung entsteht, an der anderen Elektrode ein Gas in Freiheit gesetzt wird. Bei einer Darstellung von Schwefelcadmium z. B. verwendet man Elektroden aus Cadmium und als Elektrolyt eine etwa 10proz. Natriumthiosulfatlösung; durch die Lösung sendet man mittels der Elektroden einen Wechselstrom; dabei wird an jeder Elektrode, solange sie Anode ist, unlösliches Schwefelcadmium gebildet, während an derselben Elektrode, solange sie Kathode ist, Wasserstoff frei wird. *Op.*

Lily G. Kollock. Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen[1]. — Die elektrolytischen Bestimmungen und Trennungen der Metalle aus ihren Doppelcyaniden sind schon lange bekannt, doch fehlen zu ihrer erfolgreichen Ausführung nähere Angaben über Stromdichte, anzuwendende Elektrodenspannung u. s. w. Für die Abscheidung folgender Metalle wurden die günstigsten Versuchsbedingungen bestimmt: Cadmium, Silber, Quecksilber und Kupfer, und für folgende Trennungen: Silber von Platin, Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen; Quecksilber von Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Platin, Eisen; Gold von Palladium, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink, Platin. Ferner wurde die Abscheidung von Quecksilber aus Alkalisulfidlösung, von Kupfer aus salpetersaurer Lösung, von Cadmium aus schwefelsaurer Lösung versucht. Verfasser untersucht dann noch die Abscheidung von Wismut aus Ammoncitrat-, Kaliumcitrat- und Zitronensäurelösung, von Quecksilber aus salpetersaurer und schwefelsaurer Lösung, und von Eisen aus einer Citratlösung. *Op.*

Borchers. Der gegenwärtige Stand der elektrochemischen Technik[2]. — In diesem durch zahlreiche Tabellen erläuterten Vortrage gibt Verfasser eine Übersicht über die Produktionszweige, in denen nach elektrochemischem Verfahren gearbeitet wird und wie sie sich auf die einzelnen Länder verteilen. *Op.*

Borchers, Le Blanc, Liebenow, Nernst, Ostwald, Wilke. Angaben über Stromdichte[3]. — Die aus genannten Mitgliedern zusammengesetzte Kommission für elektrochemische Maßeinheiten empfiehlt den Fachgenossen, Angaben über Strom-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 911—928. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 61—76. — [3]) Daselbst 5, 369.

dichten möglichst in Ampère pro Quadratzentimeter (A/qcm) zu machen. *H. D.*

Benjamin Davies. Eine neue Form der Ampèremeter und Voltmeter mit langer Skala[1]). — Verfasser beschreibt ein nach dem d'Arsonval-Prinzip konstruiertes Ampèremeter, dessen Hauptvorteil die Größe seiner Skala ist. Dieselbe umfaßt einen Bogen von 210 bis 230°. Der eine Pol der Magneten ist zylindrisch und wird von dem anderen Pol zum Teil umspannt. Die Spule ist rechteckig und liegt in der Ausbohrung des in der Mitte befindlichen Poles. Verschiedene Ausführungsformen dieser Konstruktion und ein nach demselben Prinzip erbautes ballistisches Galvanometer werden beschrieben. *Op.*

K. Kahle. Zur Behandlung des Silbervoltameters und seine Verwendung zur Bestimmung von Normalelementen[2]). — Es wurden 115 Messungen an Silbervoltametern verschiedener Form und mit verschiedenen Elektrolyten gemacht. Zum Auswaschen darf man kein heißes Wasser benutzen, denn in ihm löst sich Silber beträchtlich. Mit allen Vorsichtsmaßregeln kann man eine Genauigkeit von $^1/_{10\,000}$ erreichen. Die Niederschläge auf Platin sind im allgemeinen leichter als auf Silber (vielleicht infolge der Okklusion von Sauerstoff). Häufig elektrolysierte und saure Lösungen geben farbige Niederschläge, anscheinend infolge eines Anodenproduktes, das zur Kathode diffundiert und dort zu hohe Niederschläge gibt. Aus dem Vergleiche des Voltameters mit Normalelementen wird die EMK derselben unter Benutzung des gesetzlich festgelegten Äquivalentwertes des Ag zu 1,118 mg/Amp.-Sec. gefunden zu:

Clark bei 0° = $1{,}4494_5$ Volt,
" " 15° = $1{,}4330_6$ " *H. D.*

L. Gurwitsch. Über ein neues Quecksilbervoltameter[3]). — Um starke Ströme mit einem Voltameter zu messen, schaltet man es im Nebenschluß zu einem bekannten Widerstand. Dafür muß es aber selber einen konstanten Widerstand haben, was z. B. beim Silbervoltameter wegen der in die Lösung hineinwachsenden Silberkristalle nicht der Fall ist. Verfasser konstruierte dazu ein Quecksilbervoltameter, bei welchem nicht das Gewicht, sondern das Volumen des niedergeschlagenen Metalles gemessen wird. Die Abweichungen des Apparates gegenüber einem Silbervoltameter übersteigen nicht 0,3 Proz. *H. D.*

---

[1]) Phil. Mag. 48, 204—212. — [2]) Ann. Phys. 67, 1—36. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 319—322; Der Mechaniker 7, 139—140; D. R.-P. Nr. 103390.

Wilh. Palmaer. Einfacher Schutz für eingeschmolzene Platindrähte[1]). — Da die frei in die Glaswand hineingeschmolzenen Platindrähte an elektrochemischen Apparaten besonders leicht eine Zerstörung erleiden, indem der Draht abbricht oder das Schmelzglas, mit dem der Draht in der Glaswand befestigt ist, zersplittert wird, so hat man verschiedentlich versucht, diese Gefahr zu beseitigen, indem man die Drähte mit Wachs, Kolophonium oder Kork befestigte oder sie in besondere Quecksilbernäpfe führte. Verfasser bedient sich hierzu einer einfachen und bequemen Anordnung, indem er den Platindraht in das Gefäß einschmilzt und darum ein kurzes Glasröhrchen anschmilzt, welches, mit Quecksilber gefüllt, einen guten Kontakt ohne Klemmen sichert. Auch horizontale oder nach unten eingeschmolzene Platindrähte können auf diese Weise gesichert werden, man braucht dann die Glasröhrchen nur nach oben umzubiegen, kann sie auch oben etwas verjüngen, um bei unvorsichtigem Hantieren Ausfließen des Quecksilbers zu verhüten. *B.*

Franz Peters. Elektrolytisches Universalstativ[2]). — Verfasser hat ein Stativ konstruiert, dessen Vorteile in folgendem bestehen. Das Stativ hat einen Fuß von doppelt-T-förmiger Gestalt, der das nahe Heranrücken des Becherglases gestattet. Die Stromzuführungsklemmen befinden sich am Fuße, wodurch eine große Stabilität erreicht wird. Das Stativ besteht aus zwei voneinander isolierten Metallröhren, so daß ein Stativ für die beiden Elektroden genügt. Die am Stativ befindlichen Elektrodenhalter besitzen geeignete Einschnitte, um Drähte und Bleche von verschiedener Dicke einklemmen zu können und sitzen in Muffen, um ihre Länge variieren zu können. *Op.*

J. Ribau. Elektroanalytischer Apparat[3]). — Um eine gut definierte, überall gleichmäßige Stromdichte zu haben, gibt Ribau bei seinem Elektroanalysenapparat der Kathode und der Anode Halbkugelform und ordnet sie genau konzentrisch an. Das Gestell, welches sie trägt, gestattet, beide Elektroden unabhängig voneinander in der Höhe und seitlich zu verschieben. *H. D.*

Friedrich Dessauer. Ein neuer Unterbrecher für Laboratorien[4]). — Verfasser benutzt nicht, wie die gewöhnlichen Unterbrecher, nur den einen Totpunkt der schwingenden Feder für die Kontaktschließung, sondern alle beide. Die Feder braucht also nur

[1]) Ber. 32, 2570—2571. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 277—278. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 81—85; Jahrb. d. Elektrochem. 6, 240. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 357—359; Fortschr. Geb. Röntgenstrahl. 2, 150—154.

halb so schnell zu schwingen, um dieselbe Zahl Unterbrechungen in der Zeiteinheit zu erhalten, als die Feder des alten Unterbrechers. Ferner ist von Vorteil, daß während eines größeren Bruchteiles der Zeit Kontakt herrscht, wodurch die Funken länger werden. *H. D.*

Henry Pieper Fils. Aufbau von Elektroden, welche von abwechselnd übereinander gelegten, gewellten und glatten, hohlkegelförmigen Blechen gebildet werden. [D. R.-P. Nr. 100471][1]). — Die Elektroden werden so ineinander gesetzt, daß die durch die radialen Wellungen gebildeten auf- bezw. absteigenden Kanäle der einen Elektrode die entgegengesetzte Richtung der Kanäle der anderen Elektrode haben. Hierdurch wird erreicht, daß die sich entwickelnden Gase bei ihrem Entweichen aus der Elektrodenmasse auf die in derselben befindliche Erregerflüssigkeit eine nachsaugende Wirkung ausüben und dieselbe so in fortwährender Strömung erhalten. *Op.*

J. Waterhouse. Die Anwendung von Eisen als aktives Element in Primärbatterien in der Elektrotypie[2]). — Verfasser berichtet von den günstigen Erfolgen, die er mit Eisenanoden in der Elektrotypie erreicht hat. *Op.*

Georg Langbein. Elektrogravüre[3]). — Zu der Herstellung von Gipsnegativen für Prägestempel kann keine der bekannten Gipssorten allein verwandt werden, sondern zur Herstellung genügend harter Modelle mit der richtigen Porosität eignen sich nur Mischungen verschiedener Gipssorten. Die Konzentration des Elektrolyten (Ammoniumchlorid, Eisenchlorid) soll etwa 10 proz. sein; die Lösung erhält einen Zusatz von Salzsäure, um den Elektrolyten während des Ätzprozesses schwach angesäuert zu halten. Die für die elektrolytische Ätzung geeignete Stromstärke beträgt etwa 20 Amp. pro Quadratdecimeter bei 8 Volt Spannung, die im Verlaufe der Ätzung auf etwa 12 Volt steigt. *Op.*

Carl Luckow. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden oder Salzen und Metallen oder Nichtmetallen aus unlöslichen Oxyden. [D. R.-P. Nr. 105143][4]). — Das Verfahren ist eine Übertragung des durch Patent Nr. 91707[5]) geschützten, auf die Verarbeitung von fein verteilten Metallen und Erzen, von unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden und Salzen an beiden Polen gerichteten Verfahrens. Die Ausgangsstoffe werden in metallisch leitende Elektrodengerüste eingehüllt oder eingestrichen und unter Benutzung stark ver-

[1]) Patentbl. 20, 151. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 559—560. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 328—329. — [4]) Patentbl. 20, 850. — [5]) JB. f. 1897, S. 813.

dünnter Elektrolyte der Einwirkung des elektrischen Stromes gemäß Patent Nr. 91 707 ausgesetzt. Unterschiede zeigt das Verfahren von demjenigen des Patentes Nr. 91 707 sowohl in bezug auf die Ausgangsmaterialien, als auch in bezug auf die Anordnung der Elektroden. Die entstehenden schwer löslichen oder unlöslichen Endprodukte bleiben während des Betriebes in den Elektrodengerüsten haften. Zur *Darstellung von basischem Bleichromat* und Blei dient als Elektrolyt die $1^1/_2$- bis 2 proz. wässerige Lösung einer Salzmischung, welche zu zwei Dritteln aus Natriumchlorat, zu einem Drittel aus Natriumchromat besteht. Die Anodengerüste bestehen aus platiniertem Hartblei und die Kathodengerüste aus Weich- oder Hartblei. Die Füllung der Anodengerüste besteht aus Bleistaub oder Bleiglätte, die der Kathodengerüste aus Rotbleierz oder Phönicit. *Op.*

Quintin Marino. Verfahren zur Herstellung elektrolytischer Bäder. [D. R.-P. Nr. 104111][1]. — Zwecks Beseitigung von durch Depolarisationswirkung an den Elektroden hervorgerufenen Stromverlusten wird als Lösungsmittel für die Metallsalze statt Wasser oder Wasser mit einem geringen Zusatz von Glycerin ausschließlich reines Glycerin benutzt, wobei die Metallsalze direkt in dem Glycerin, falls sie darin löslich sind, aufgelöst werden, oder aber, falls sie darin schwer oder gar nicht löslich sind, vorerst in anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Ätzkali, anorganischen oder organischen Säuren aufgelöst und dann event. mit Glycerin vermengt werden. *Op.*

Julius Zellner. Versuche mit Kohleelektroden[2]. — Aus den Versuchen des Verfassers ergibt sich folgendes: Die Güte einer Kohle hängt nicht von ihrem spezifischen Gewichte ab, sondern bloß von ihrer Struktur, d. h. von dem Widerstande, den die einzelnen Teilchen der Trennung durch die bei der Elektrolyse entwickelten Gase entgegensetzen; geringe Porosität ist im allgemeinen günstig, bietet aber auch kein unmittelbares Maß für die Haltbarkeit. Neutrale oder alkalische Elektrolyte begünstigen die Haltbarkeit der Elektroden, Sauerstoffentwickelung in saurer Lösung wirkt besonders schädlich, Chlor für sich greift verhältnismäßig wenig an. Der Verbrauch eines Kohlekörpers hängt innerhalb gewisser Grenzen nur von der Spannung und Stärke des Stromes ab und ist unabhängig von der Gestalt und der wirksamen Oberfläche der Elektrode, d. h. Stromdichte und Kohlenverbrauch sind, gleiche Elektrolyte vorausgesetzt, einander pro-

---

[1]) Patentbl. 20, 780. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 450—456.

portional. Die Kohlenkörper halten um so länger, je größer das Leitungsvermögen des Elektrolyten, je niedriger daher die Spannung im Bade und die Temperatur desselben ist. Die glasharte schwedische Kohle übertrifft an Güte die gesägte Retortenkohle, welche meist für das haltbarste Kohlenmaterial gilt. *Op.*

Siemens u. Halske. Verfahren zur Behandlung von Elektrodenkohlen für elektrische Öfen. [D. R.-P. Nr. 102964][1]). — Elektrodenkohlen für elektrische Öfen werden dadurch vor dem Verbrennen durch Zutritt von Sauerstoff geschützt, daß sie auf ihrer Oberfläche mit schwalbenschwanzförmigen Nuten oder Vertiefungen versehen und dann mit einem Brei von Lehm, dem Porzellanerde zugemischt sein kann, überstrichen werden, wobei die nutenartigen Unterschneidungen ein Abfallen des Überzuges verhindern. *Op.*

J. Lewis Roberts. Elektrischer Schmelzofen. [D. R.-P. Nr. 100476][2]). — Die Sohle des Ofens wird durch ein endloses Transportband gebildet, welches an dem einen Ende mit dem Rohmaterial (Kohle und Kalk) kontinuierlich beschickt wird und letzteres in den Bereich zweier seitlich in die Masse eingeführter Elektroden bringt. Durch einen zwischen den Elektroden erzeugten Lichtbogen findet die stetige Umbildung der Rohmasse statt, die hierbei in einer ununterbrochenen Platte von einer bestimmten Breite, die durch den regulierbaren Abstand der Elektroden gegeben ist, gewonnen wird. *Op.*

Hudson Maxim und William Henry Graham. Elektrischer Ofen mit Glühleiter. [D. R.-P. Nr. 100477][3]). — Der vorliegende elektrische Ofen ist insbesondere zur Herstellung von Calciumcarbid und anderen metallischen Carbiden bestimmt. Zwei oder mehrere getrennte Elektroden sind für sich mit den Leitungen eines Mehrphasenstromes verbunden, dessen Phasenzahl gleich ist der Anzahl der Elektroden. Jede der Elektroden ist ferner durch einen den Glühleiter bildenden Kohlenstift mit einer gemeinsamen Elektrode verbunden, durch welche die Rückleitung des Stromes zur Maschine erfolgt. *Op.*

George Dexter Burton. Elektrischer Ofen. [D. R.-P. Nr. 100785][4]). — Der Ofen dient zum Behandeln von metallischen oder metallhaltigen Substanzen und eignet sich zum Raffinieren, Reinigen oder Abscheiden von Verunreinigungen, wie z. B. Schwefel, Arsen, Antimon, in einer flüssigen oder halbflüssigen Form, aus Erzen und dergleichen, wobei dann die Erze in reinem Zustande

[1]) Patentbl. 20, 524. — [2]) Daselbst, S. 68. — [3]) Daselbst. — [4]) Daselbst, S. 156.

zurückbleiben. Zwischen den beiden Elektrizitätspolen ist ein mit einer Schnecke versehenes Rohr eingeschaltet, welche beide Teile durch den elektrischen Strom erhitzt werden und ihre Wärme auf das zu behandelnde Erz übertragen. Die aus dem Erze entwickelten Dämpfe (Wasser, Schwefel u. s. w.) ziehen durch ein besonderes Rohr ab. Befördert wird diese Abscheidung leicht flüchtiger Produkte einerseits durch eine Drehung der Schnecke, andererseits durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff in Rohr und Schnecke, aus denen sie durch Löcher in den Ofenraum bezw. die Erzmasse tritt. *Op.*

Société des carbures métalliques. Elektrischer Ofen. [D. R.-P. Nr. 101832][1]). — Um die Abnutzung der Kohlenelektroden bei elektrischen Öfen möglichst herabzusetzen, sind beide Elektroden derartig in der Sohle des Ofens angeordnet, daß sie während der ganzen Dauer des Betriebes durch das geschmolzene Schmelzgut, welches vom Strome durchflossen wird, bedeckt sind und somit mit oxydierenden Gasen oder Stoffen nicht in Berührung kommen können. *Op.*

Wilhelm Borchers. Verfahren zum Erhitzen von Substanzen. [D. R.-P. Nr. 103148][2]). — Das Verfahren zum gleichmäßigen Erhitzen schwer umsetzbarer und schwer schmelzbarer Substanzen besteht darin, daß die zu erhitzenden Substanzen mit gewöhnlichen Brennstoffen und einer zur Verbrennung der letzteren erforderlichen Menge flüssiger Luft oder flüssigen Sauerstoffs gemischt werden, worauf zweckmäßig in geschlossenen, mit Druckreguliervorrichtungen versehenen Gefäßen die Entzündung der Brennstoffe bewirkt wird. — Man setzt z. B. einem für die Calciumcarbiderzeugung hergestelltem Gemisch von Kalk und Kohle die zur Erzeugung der Bildung und Schmelztemperatur der Umsetzungprodukte erforderlichen Menge eines geeigneten Brennstoffs (Holzkohle, Koks und dergleichen) möglichst gleichmäßig zu. Die Mischung bringt man in einen Tiegel, eine Muffel oder ein anderes geeignetes Gefäß. Entweder vor oder nach Beschickung des Schmelzgefäßes wird der Masse eine zur Verbrennung des Brennstoffs ausreichende Menge flüssiger Luft oder flüssigen Sauerstoffs derart beigemengt, daß die Beschickung gleichmäßig davon durchdrungen ist. Nun erfolgt die Zündung der Masse durch Knallquecksilber, Magnesiumband, elektrische Zündung oder dergleichen. *Op.*

D. W. Borchers. Verfahren zur Ausführung elektrischer Schmelzprozesse, bei denen Kohlenstoff an der Umsetzung teil-

[1]) Patentbl. 20, 358. — [2]) Daselbst, S. 464.

nimmt. [D. R.-P. Nr. 104954] [1]). — Nach den bis jetzt gebräuchlichen Verfahren werden schwer reduzierbare Metalloxyde dadurch reduziert, daß man sie, mit der erforderlichen Reduktionskohle gemischt, um einen als elektrischen Erhitzungswiderstand dienenden Kohlestab packt und dann einen elektrischen Strom durch den Kohlewiderstand leitet. Es hat sich herausgestellt, daß dieser Arbeitsweise für manche Zwecke viele Übelstände anhaften, welche auch bei den anderen, bis jetzt bekannten elektrischen Schmelzprozessen zum Teil in noch erhöhtem Maße auftreten: Verstauben der Beschickung, Entmischung der Beschickung durch die Reaktionsgase, stetig zunehmende Verringerung des Widerstandes durch leitfähige Schmelzprodukte, Zusammensintern der von dem Erhitzungswiderstande entfernter liegenden Teile der Beschickungsmischung wegen des hohen Schmelzpunktes des Kohlenstoffs. Durch diese Sinterung wird ein Nachgleiten der Beschickung in die Schmelzzone verhindert. Um diese Übelstände zu beseitigen, mischt man die für die Durchführung der Reaktionen bestimmte Kohle der umzusetzenden chemischen Verbindung nicht bei, sondern formt aus ersterer Stäbe oder Platten, schaltet diese als Widerstände in einen ausreichenden Stromkreis und packt die zu zerlegenden chemischen Verbindungen am besten in nicht zu feiner Körnung um den Kohlenwiderstand herum. *Op.*

Siemens und Halske. Verfahren zu reduzierenden Schmelzen. [D. R.-P. Nr. 102241] [2]). — Um bei elektrischen Öfen die Luft vom Lichtbogen abzuhalten und die durch den Schmelz- und Reduktionsprozeß erzeugten Gase in unverbranntem Zustande für andere Zwecke möglichst vollständig abzuführen, wird um die in bekannter Weise röhrenförmig gestaltete obere bewegliche Kohlenelektrode das zu behandelnde pulverförmige Material so hoch aufgeschüttet, daß weder das im Lichtbogen gebildete Gas, noch die Luft es durchdringen kann. *Op.*

Siemens und Halske. Verfahren der elektrischen Destillation. [D. R. P. Nr. 100921] [3]). — Um bei elektrischen Schmelzöfen durch den Lichtbogen in Dampfform verwandelte Bestandteile der Beschickung wiederzugewinnen, wird die röhrenförmige Kohlenelektrode mit einer Vorlage versehen. Die Beschickung wird hierbei in dem Oberraum so hoch gehalten, daß der gesamte im Lichtbogen gebildete Dampf in der Vorlage sich niederschlägt. *Op.*

---

[1]) Patentbl. 20, 908. — [2]) Daselbst, S. 395. — [3]) Daselbst, S. 193.

Löslichkeit.

Christian Bohr. Definition und Bestimmung der Invasions- und Evasionskoeffizienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Werte der genannten Konstanten, sowie der Absorptionskoeffizienten der Kohlensäure bei Auflösung in Wasser und in Chlornatriumlösungen [1]). — Geht man von der bekannten dynamischen Vorstellung aus, daß (bei gegebenem Druck) zwischen einem Gase und einer Flüssigkeit ein Absorptionsgleichgewicht *dann* vorhanden ist, wenn die Menge des in der Zeiteinheit in die Flüssigkeit eindringenden Gases ebensogroß ist, wie die des entweichenden Gases, so erkennt man, daß sich der Absorptionskoeffizient (α) zerlegen läßt in den „Invasionskoeffizienten (γ)" und den „Evasionskoeffizienten (β)". Der letztere ist definiert als diejenige Anzahl Kubikcentimeter eines Gases (0°, 760 mm), welche in einer Minute durch 1 qcm Oberfläche die Flüssigkeit verläßt, wenn die Dichtigkeit des Gases in der Flüssigkeit = 1 ist. Für γ gilt eine analoge Definition. Die mathematische Beziehung zwischen den drei genannten Größen lautet $\gamma = \alpha\beta$, wie sich aus den Definitionen leicht ergibt. Um die Abhängigkeit von β und γ von der Temperatur festzustellen, wählte der Verfasser die Absorption der Kohlensäure in Wasser und in Chlornatriumlösungen verschiedener Konzentration (6,85 g resp. 19,93 g NaCl in 100 ccm der Lösung). Zunächst wurde der Absorptionskoeffizient der Kohlensäure in den genannten Flüssigkeiten von 0 bis 60° bestimmt. Die direkte Messung des „Evasionskoeffizienten" erfolgte in der Weise, daß über die (gemessene) Oberfläche einer kohlensäurehaltigen, gut durchgerührten Flüssigkeit Luft hinweggeführt und die Kohlensäuremenge in der Lösung vor und nach dem Versuch bestimmt wurde. Unter der Voraussetzung, daß die entweichende Gasmenge der in der Flüssigkeit noch vorhandenen proportional ist, läßt sich dann β berechnen; es wächst mit der Temperatur stark an und nimmt mit der Salzkonzentration ab. — Der Invasionskoeffizient γ ist nach der oben angegebenen Beziehung aus α und β zu berechnen; er wurde auch experimentell — ähnlich wie β — ermittelt. Beide Wege führen zu ziemlich übereinstimmenden Resultaten. γ ist zwischen 5 und 20° für sämtliche Flüssigkeiten ziemlich konstant; es nimmt ab proportional der Größe $\sqrt[3]{C^2}$, in der C die Salzkonzentration

[1]) Ann. Phys. 68, 500—525.

der Lösungen bedeutet. Für Wasser ist β bei $0^{\circ} = 0{,}077$, bei $40^{\circ} = 0{,}230$; γ bei $0{,}1^{\circ} = 0{,}124$, bei $43{,}1^{\circ} = 0{,}111$. Bezüglich der übrigen numerischen Werte sei auf das Original verwiesen. — Zum Schluß bespricht der Verfasser die Beziehungen zwischen einer früher von ihm für den Absorptionskoeffizienten aufgestellten Formel und den Größen β und γ. *Kpl.*

A. Aignan und E. Dugas. Über die Bestimmung des Löslichkeitskoeffizienten von Flüssigkeiten [1]). — Die Verfasser hatten früher [2]) ein Verfahren angegeben, um die gegenseitige Löslichkeit zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zu berechnen aus den Volumen der beiden Schichten, die sich beim Schütteln bestimmter Mengen der Flüssigkeiten bilden. Vorausgesetzt war hierbei, daß keinerlei Volumenkontraktion eintritt (Fall 1). Sie betrachten nunmehr den Fall (2), daß die beiden Flüssigkeiten sich unter Volumenkontraktion verringern, und geben die Formel für die Berechnung der Löslichkeitskoeffizienten an. Ferner berücksichtigen sie ein Flüssigkeitspaar (Fall 3), bei dessen Mischung Reaktionen eintreten, die eine Berechnung der Löslichkeitskoeffizienten unmöglich machen. Durch vergleichende Versuche läßt sich bei einem gegebenen Flüssigkeitspaare entscheiden, welcher von den angegebenen drei Fällen vorliegt. Experimentell wurden untersucht die Systeme Anilin-Wasser (Fall 1) und Amylalkohol-Wasser (Fall 3). *Kpl.*

Giuseppe Bruni. Über die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten [3]). — Verfasser bespricht die Arbeit von Rothmund [4]) und die Existenzmöglichkeit einer geschlossenen Löslichkeitskurve für ein binäres System. Der Verfasser untersucht ein ternäres System: Wasser-Methyläthylketon, dem 1,5 Proz. Alkohol — auf die Gesamtmenge Lösung berechnet — zugegeben sind. Für dieses System ergibt sich eine geschlossene Löslichkeitskurve mit zwei kritischen Punkten (+ 16 und + 148°). Der obere kritische Punkt fällt mit dem von Rothmund in dem binären System beobachteten fast zusammen. Auch im ternären System gilt für den oberen kritischen Punkt das Gesetz vom geraden Durchmesser, für den unteren gilt es nicht. Die Kurve für die Löslichkeit im festen Zustande, die Gefrierpunktskurve, schneidet die Löslichkeitskurve für den flüssigen Zustand in keinem Punkte. Beide Kurven werden diskutiert. *W. A. R.*

---

[1]) Compt. rend. 129, 643—645. — [2]) JB. f. 1897, S. 43. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 8, II, 141—149. — [4]) JB. f. 1898, S. 192.

R. A. Lehfeldt. Eigenschaften flüssiger Gemische. Abschnitt III. Teilweise lösliche Flüssigkeiten[1]). — Relativ wenig teilweise mischbare Flüssigkeitspaare besitzen einen kritischen Lösungsdruck, der unter 1 Atm. liegt: Phenol-Wasser, Anilin-Wasser, Äthylendibromid-Ameisensäure. Alle teilweise mischbaren Paare enthalten einen assoziierenden Bestandteil. Der Verfasser untersucht das Paar Phenol-Wasser genauer, das Paar Anilin-Wasser weniger eingehend; er verwendet die dynamische, die statische Methode, ein ad hoc konstruiertes Differentialmanometer, das näher beschrieben wird, und den Beckmannschen Apparat, um den Dampfdruck zu messen. Zusammensetzung der Lösungen und ihre Dampfdrucke werden bei verschiedenen Temperaturen gemessen und die Kurven gezeichnet und diskutiert. Bei 50° ändert ein Zusatz von 0 bis 60 Proz. Phenol den Dampfdruck kaum merklich, bei höheren Temperaturen ist der Einfluß des Zusatzes auf den Dampfdruck größer. Der kritische Punkt liegt bei 68,4°, der kritische Druck bei etwa 215 mm; die Lösung enthält etwa 36 Proz. Phenol. Das Verhalten der Phenol-Wassergemische ähnelt dem von Benzoesäure-Wasser. Der kryohydratische Punkt liegt bei — 0,9° und 4,83 Proz. Phenol. Aus der Konzentration würde sich eine Gefrierpunktserniedrigung von 1,0° berechnen. *W. A. R.*

J. P. Kuenen und W. G. Robson. Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. Dampfdruck und kritische Punkte von Gemengen[2]). — Die Verfasser untersuchen Flüssigkeiten, welche nicht bei allen Temperaturen in allen Verhältnissen mischbar sind, sie studieren speziell die kritischen Erscheinungen und die Gleichgewichtsdrucke; auf letztere haben frühere Forscher, wie Alexejew[3]) und Rothmund[4]), nicht genügend geachtet. Sie hatten übersehen, daß nicht nur die beiden Flüssigkeiten kritische Erscheinungen zeigen können, sondern daß auch die Dampfphase mit einer flüssigen Phase identisch werden kann. Eine Änderung des Druckes kann die Zusammensetzung der Flüssigkeiten erheblich ändern. Man muß also für die vollständige Kenntnis der Löslichkeitskurve Druck und Zusammensetzung des Dampfes mit in Betracht ziehen. Die Verfasser diskutieren die möglichen Arten von Löslichkeitskurven. Die von den Verfassern untersuchten Systeme sind Äther-Wasser, Äthan mit Wasser, Äther

[1]) Phil. Mag. [5] **47**, 284—296. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **28**, 342—365; Phil. Mag. **47**, 180—203. — [3]) Ann. Phys. [N. F.] **28**, 305; JB. f. 1886, S. 110. — [4]) JB. f. 1898, S. 192.

und Alkoholen der Paraffinreihe und Kohlendioxyd-Wasser. Äthan und Äther sind in allen Verhältnissen mischbar; in dem System Äthan-Wasser sind die Dreiphasendrucke und die kritischen Daten mit denen des reinen Äthans fast identisch; in dem System Kohlendioxyd-Wasser scheint der Dreiphasendruck und die kritische Temperatur niedriger als die Daten für reine Kohlensäure zu sein. In dem System Wasser-Äther wird bei 201° und 52 Atm. die Dampfphase mit der ätherischen Schicht identisch, so daß eine (obere) kritische Lösungstemperatur nicht erreicht wird. Der Dreiphasendruck ist unterhalb der kritischen Temperatur stets kleiner als die Summe der Dampfdrucke von Äther und Wasser; die Zusammensetzung des Dampfes liegt zwischen den Zusammensetzungen der beiden flüssigen Phasen. Für Äthan und Methylalkohol konnte bis — 78° keine (untere) kritische Lösungstemperatur konstatiert werden, nur ein kritischer Punkt (35,4°), wo die Dampf- und die Äthanschicht identisch werden. Der Dreiphasendruck liegt zwischen den Drucken der Komponenten, die Zusammensetzung des Dampfes außerhalb der Zusammensetzungen der beiden flüssigen Phasen. Ersetzt man den Methylalkohol durch höhere Homologe (bis zum Butylalkohol), so tritt außer dem kritischen Punkt Äthanschicht-Dampfphase noch ein unterer kritischer Lösungspunkt auf. Die beiden Punkte, zwischen denen drei Phasen koexistenzfähig sind, rücken mit steigendem Molekulargewicht des Alkohols immer näher zusammen (Äthylalkohol 32,7 und 40,7°, Propylalkohol 38,7 und 41,7°, Butylalkohol 38,1 und 39,8°). Mit Isopropyl- und Isoamylalkohol waren die Erscheinungen undeutlich. Dicht oberhalb der kritischen Lösungstemperatur ist der — oft vernachlässigte — Einfluß des Druckes auf die Äthan-Alkoholgemenge sehr bedeutend. *W. A. R.*

Mathias Cantor. Über den Dampfdruck koexistenter Phasen [1]). — Mischt man zwei Flüssigkeiten, welche sich nur begrenzt lösen, so erhält man zwei verschieden zusammengesetzte koexistierende Phasen. Für solche Lösungen ist von Konowalow [2]) allgemein der Satz aufgestellt, daß ihre Dämpfe gleiche Spannkraft und gleiche Zusammensetzung besitzen. Cantor zeigt nun aber, daß dieser Satz im allgemeinen unrichtig ist. Durch Diskussion der thermodynamischen Grundlagen des Satzes findet Cantor, daß die Dämpfe zweier koexistierender Phasen sehr wohl verschieden sein können, indem die Konzentration der einen Komponente im Dampfraume jener Phase größer ist, in welcher sie

[1]) Ann. Phys. 67, 683—689. — [2]) Daselbst 14, 219; JB. f. 1881, S. 56.

als Lösungsmittel auftritt. Die beiden Partialdrucke der Dämpfe über beiden Phasen werden nur gleich sein, wenn infolge der übereinstimmenden Werte der beiden Oberflächenspannungen keine Spannung mehr in der Grenzfläche herrscht. Auch die von Planck gegebene thermodynamische Herleitung des Satzes von Konowalow ist nach Ansicht Cantors nicht einwandsfrei. *R.*

Br. Pawlewski. Über die Bestimmung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen[1]). — Zur Herstellung der gesättigten Lösung dient ein weites, mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossenes Reagenzrohr; durch die eine Stopfenbohrung geht ein gerades, oben mit Kühler versehenes Glasrohr, durch die andere geht ein zweimal rechtwinkelig gebogenes, bis nahe zum Boden des Reagenzglases reichendes Rohr, dessen zweiter vertikaler Schenkel in dem Stopfen des zur Aufnahme der gesättigten Lösung dienenden Gefäßes steckt. In dem letzteren Stopfen ist außerdem gleichfalls ein mit Kühler versehenes Vertikalrohr angebracht. Die Kühler dienen zum Kondensieren flüchtiger Lösungsmittel. Das Mischen der Lösung wird durch Einblasen eines Luftstromes in das Probierglas bewirkt; durch Umkehren des Luftstromes wird die Überführung der gesättigten Lösung in das zweite Gefäß bewirkt. Der ganze Apparat steht in einem Wasserbade. Der Verfasser hat die *Löslichkeit des Kaliumchlorats* von 0 bis 100° in Intervallen von 5° bestimmt:

Temperaturen	0	20	40	60	80	100
100 g in Wasser lösen . .	3,14	7,22	13,31	23,42	36,93	55,54 g

Kpl.

J. H. van 't Hoff. Bestimmung von elektromotorischer Kraft und Leitfähigkeit als Hilfsmittel bei Darstellung von gesättigten Lösungen[2]). — Die Sättigung stellt sich bei Lösungen mehrerer Salze in Wasser in den Fällen sehr langsam ein, daß Bodenkörper und Lösung sich noch chemisch umsetzen, der Endzustand somit nur indirekt erreicht wird. Es sind dies die „inkongruenten“ Lösungen im Gegensatz zu den „kongruenten“, bei denen jedes Salz als solches in Lösung geht. Um die Anzahl der notwendigen Analysen zu verringern und Material zu sparen, schlägt Verfasser vor, die Entscheidung, ob bereits Konstanz eingetreten ist, in der Weise zu treffen, daß gewisse physikalische Eigenschaften der Lösung bestimmt werden. Das spezifische Gewicht ist nicht sehr vorteilhaft anzuwenden, da auch ungesättigte Lösungen vor vollendeter Umsetzung schon konstante Werte ergeben. Infolgedessen

---

[1]) Ber. 32, 1040—1041. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 57—60.

empfiehlt Verfasser besonders die Messung der Leitfähigkeit, die die spezifische Gewichtsbestimmung um das Vierfache an Genauigkeit übertrifft, und die Messung der elektromotorischen Kraft, z. B. zwischen einer Quecksilber- und einer Lutherschen Calciumelektrode (Bleilegierung + Bleisulfat + Calciumsulfat). Die Analyse wird dann erst nach erfolgter Sättigung ausgeführt. *W. H.*

H. M. Dawson und P. Williams. Die Beurteilung der Sättigung von Lösungen durch Messung der Leitfähigkeit[1]. — Verfasser geben einige experimentelle Daten der von van 't Hoff (siehe vorstehendes Referat) empfohlenen Verwendung der Leitfähigkeit als Kriterium der Sättigung von Lösungen. Bezüglich des sehr handlichen Apparates, der vor allem Arbeiten bei höheren Temperaturen gestattet, sei auf das Original verwiesen. Die Elektroden waren in einer Lösung platiniert, die auf 30 g Wasser 1 g Platinchlorid und 0,008 g Bleiacetat enthielt. Die so dargestellten Elektroden geben auch bei sehr kleiner Oberfläche ein sehr scharfes Tonminimum. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes wurde mit Hilfe einer n/1 NaCl-Lösung bestimmt. Zunächst wurde die Umwandlung des Glaubersalzes in anhydrisches Natriumsulfat gemessen. Trägt man die Temperaturen als Abscisse, die Leitfähigkeiten als Ordinate ein, so erhält man zwei Kurven, die sich bei 32,55° schneiden. Jedoch ist der Winkel zwischen beiden nicht sehr deutlich, da der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bei hohen Konzentrationen, um die es sich in diesem Falle handelt, und wie sich auch bei einigen anderen sehr leicht löslichen Salzen (Magnesiumsulfat, Kaliumcarbonat, Chlorcalcium) herausstellte, nicht sehr in der Nähe der Umwandlungstemperatur sich ändert. In höherem Maße ist dies bei gesättigten Lösungen von geringerer Konzentration zu erwarten. Es wurde daher der Übergangspunkt für die *Umwandlung des Thoriumsulfats* mit 9 Mol. Wasser in das Tetrahydrat auf gleiche Weise festgelegt. Die hydrolytische Spaltung dieses Salzes, die auf die Leitfähigkeit von Einfluß sein kann, wurde durch möglichst schnelle Ausführung der Messungen zu eliminieren gesucht. Ein sehr scharfer Knick zeigte sich bei 48°, während Roozeboom durch Löslichkeitsbestimmungen 43° erhalten hatte. Eine Kontrolle durch dilatometrische und tensimetrische Messungen ergab 46,5 bezw. 47 bis 48°. Die Roozeboomsche Zahl ist also zu niedrig. Die Methode der Leitfähigkeit ist von Vorteil besonders in komplizierteren Systemen zur Feststellung der Sättigung, wenn Ana-

[1] Zeitschr. Elektrochem. 6, 141—144.

.lysen zu viel Zeit beanspruchen würden, außerdem zur Bestimmung von Umwandlungspunkten (Wasserabspaltung, Doppelsalzbildung), zumal bei niedrigeren Temperaturen, bei denen dilatometrische Messungen wegen der zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit und der eintretenden Verzögerungen, tensimetrische Untersuchungen wegen der zu kleinen absoluten Werte der Dampfspannungen Schwierigkeiten bieten würden. *W. H.*

Robert Funk. Über die Löslichkeit einiger Metallnitrate[1]). — Zur Untersuchung kommen die bei gewöhnlicher Temperatur mit 6 Mol. Wasser kristallisierenden Nitrate zweiwertiger Metalle, deren Löslichkeiten also vergleichbar sind. 1. *Magnesiumnitrat* bildet ein Enneahydrat und ein Hexahydrat. Ersteres ist stabil vom kryohydratischen Punkte (— 29°) bis — 17°; von dieser Temperatur an ist das Hexahydrat stabil. Seine Löslichkeitskurve steigt bis zum Schmelzpunkte bei 90° und wird dann rückläufig (Lösungen von Hexahydrat mit weniger als 6 Mol. Wasser). Von — 18 bis 80° wird die Zusammensetzung der gesättigten Lösung ausgedrückt durch die Formel: $Mg(NO_3)_2 + (12,269 - 0,06449\,t) H_2O$. 2. *Zinknitrat* bildet ein Ennea-, ein Hexa- und ein Trihydrat. Das erstere ist existenzfähig vom kryohydratischen Punkte bei — 29 bis — 17,5°; dann tritt das Hexahydrat auf, dessen Löslichkeitskurven bis zum Schmelzpunkte bei 36,4° geht, sodann rückläufig wird und die Löslichkeitskurve des Trihydrats etwas oberhalb 34° schneidet. Die letztere endet im Schmelzpunkte des Trihydrats bei 45,5°. Die Zusammensetzung der gesättigten Hexahydratlösung wird zwischen — 18 und + 25° ausgedrückt durch die Gleichung: $Zn(NO_3)_2 + (11,062 - 0,11046\,t) H_2O$. 3. *Manganonitrat* konnte als Hexahydrat und als Trihydrat untersucht werden; ein wasserreicheres Hydrat war nicht zu gewinnen. Vom kryohydratischen Punkte bei etwa — 30° steigt die Löslichkeitskurve des Hexahydrats bis etwa 20° ziemlich geradlinig an [Zusammensetzung der gesättigten Lösung von — 29 bis + 18°: $Mn(NO_3)_2 + (9,763 - 0,13128\,t) H_2O$]; der Schmelzpunkt liegt bei 25,8°; die weiterhin rückläufige Kurve schneidet bei 25° die Kurve des Trihydrats, die bei 35,5° im Schmelzpunkte des letzteren endet. 4. *Ferronitrat* existiert als Enneahydrat vom kryohydratischen Punkte bei — 28 bis — 12°; hier tritt das Hexahydrat auf, dessen Löslichkeitskurve [Zusammensetzung der gesättigten Lösung von — 9 bis + 24°: $Fe(NO_3)_2 + (14,198 - 0,11242\,t) H_2O$] bis zum Schmelzpunkte bei 60,5° verfolgt werden konnte. 5. *Kobaltonitrat* bildet neben dem

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 392—418; Ber. 32, 96—106.

Hexahydrat und dem Trihydrat wahrscheinlich noch ein Enneahydrat, dessen Existenzbereich sich vom kryohydratischen bei —29 bis —22° ausdehnt; die dann auftretende Löslichkeitskurve des Hexahydrats schneidet die des Trihydrats bei + 55°. Der Schmelzpunkt des Hexahydrats liegt jedoch erst bei 56°, der des Trihydrats bei 91°. Für die gesättigte Lösung des ersteren findet man von — 21 bis + 41° die Zusammensetzung $Co(NO_3)_2 + (12{,}183 - 0{,}10177\,t)\,H_2O$. 6. *Nickelnitrat* verhält sich dem Kobaltsalz sehr ähnlich. Das Enneahydrat existiert vom kryohydratischen Punkt bei — 27 bis — 16°; das dann auftretende Hexahydrat (Schmelzp. 56,7°) ist stabil bei 55°, wo Umwandlung in Trihydrat erfolgt; dieses schmilzt bei 95°. Für die gesättigte Lösung des Hexahydrats ergibt sich zwischen — 21 und + 41° die Zusammensetzung $Ni(NO_3)_2 + (12{,}886 - 0{,}11355\,t)\,H_2O$. 7. *Cuprinitrat* kann mit 9, 6 und 3 Mol. Wasser kristallisieren. Vom kryohydratischen Punkte (—24°) bis —20,5° ist das Enneahydrat stabil, dann folgt bis + 24,5° das Hexahydrat (Schmelzp. = 26,4°), dem sich das Trihydrat (Schmelzp. 114,5°) anschließt. 8. *Cadmiumnitrat* verhält sich den bisher beschriebenen Hydraten nicht analog. Es bildet neben dem Enneahydrat ein Tetra- und ein Dihydrat. Das erstere hat als untere Grenze den kryohydratischen Punkt bei —16°; seine Löslichkeitskurve steigt dann sehr steil bis + 1°, wo das Tetrahydrat auftritt, welches oberhalb seines Schmelzp. 59,5° durch das Dihydrat ersetzt wird. — Zu bemerken ist, daß die erwähnten Schmelzpunkte *wirkliche Schmelzpunkte* — nicht Umwandlungspunkte! — sind. — Bezüglich der zahlreichen, in Tabellen und Kurventafeln vereinigten Löslichkeitsdaten muß auf das Original verwiesen werden; das gleiche gilt für die Darstellungsmethoden der einzelnen Hydrate. — Die Reihenfolge der Löslichkeit der Nitrate ist wechselnd je nach der gewählten Vergleichstemperatur. Vergleicht man die Löslichkeiten bei den kryohydratischen Temperaturen, so findet man, daß die Löslichkeiten in umgekehrter Richtung wachsen wie die kryohydratischen Temperaturen. *Kpl.*

R. Dietz. Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums. Studien über die Löslichkeit der Salze. II[1]). — Die neuen Löslichkeitsbestimmungen wurden ausgeführt, weil bei den früheren Untersuchungen auf die verschiedenen Hydratationszustände der Verbindungen keine Rücksicht genommen war. — 1. *Zinkchlorid* existiert wasserfrei, sowie mit 1, 1½, 2, 2½ und

[1]) Ber. 32, 90—96; Zeitschr. anorg. Chem. 20, 240—263.

3 Mol. Kristallwasser. Das Anhydrid ist in Gegenwart von Lösung oberhalb 23° stabil. Das Monohydrat ist im ganzen Temperaturintervall, wo Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt werden konnten (0 bis 27°) labil; dementsprechend ist seine Löslichkeit größer als die der stabilen Hydrate. $ZnCl_2 + 3H_2O$ ist von — 5 bis 7° stabil, geht bei dieser Temperatur in $ZnCl_2 + 2,5H_2O$ über, welches sich bei 13° in $ZnCl_2 + 2H_2O$ verwandelt; bei 19° tritt $ZnCl_2 + 1,5H_2O$ auf, dessen Existenzgebiet bis 23° reicht. Die Knicke zwischen den Löslichkeitskurven der einzelnen Hydrate sind sehr wenig ausgeprägt; dagegen ist bei 23° eine deutliche Diskontinuität. Verfolgt wurde die Löslichkeit von $ZnCl_2$ (ebenso wie beim Bromid und Jodid) bei 100°. 2. *Zinkbromid* bildet ein Trihydrat und ein Dihydrat. Letzteres ist stabil von — 8 bis + 35°, wo es in das Anhydrid übergeht. Die Knicke der Löslichkeitskurven sind scharf. 3. *Zinkjodid* bildet nur ein Dihydrat; die Existenz des früher beschriebenen Tetrahydrats konnte nicht bestätigt werden. Das Dihydrat geht bei 0° in das Anhydrid über. 4. *Cadmiumchlorid.* Die früher beschriebenen Hydrate mit 2 und 5 Mol. Wasser scheinen nicht zu existieren. Bestätigt wurde die Existenz des Monohydrates; neu aufgefunden wurden Hydrate mit 4 und 2,5 Mol. Wasser. Das Tetrahydrat geht bei — 5° in $CdCl_2 . 2,5H_2O$ über, dieses verwandelt sich bei 34° in Anhydrid. Es existiert eine isomere labile Form von $CdCl_2 . 2,5H_2O$, von der Löslichkeitsbestimmungen nicht ausgeführt werden konnten. 5. *Cadmiumbromid* bildet nur ein Tetrahydrat, das sich bei 36° in das Anhydrid verwandelt. Die Löslichkeit des ersteren steigt erheblich mit der Temperatur. 6. *Cadmiumjodid* ist nur wasserfrei bekannt. Seine Löslichkeit wurde von 0 bis 100° bestimmt. — Bezüglich der zahlreichen Löslichkeitsbestimmungen muß auf das Original verwiesen werden. *Kpl.*

Chemisches Gleichgewicht. Phasenregel.

C. H. Wind. Zur Gibbsschen Phasenregel[1]. — Die einfache und ganz allgemeine Formulierung, deren die Gibbssche Phasenregel fähig ist, legt es nahe, daß sie auch aus ganz allgemeinen Tatsachen und Betrachtungen herzuleiten sein muß. Der Beweis aber, den der Entdecker selber angegeben hat, macht Gebrauch von einigen speziellen aus dem *Entropiegesetz* durch

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 390—397.

Rechnung abgeleiteten Resultaten und ist daher nicht so einfach und klar, wie es zu wünschen wäre. Wind unternimmt es daher, in möglichst einfacher Form eine folgerichtige Ableitung der Regel zu geben, indem er von dem folgenden sich aus dem Entropiegesetze ohne weiteres ergebenden Grundsatze ausgeht: In einem im Gleichgewicht befindlichen System beliebiger homogener zusammengesetzter Körper oder Phasen muß für jede Reaktion, welche bei etwas abgeändertem Zustande in dem einen oder dem anderen Sinne als möglich anzunehmen ist, zwischen den Zustandsvariabeln (Temperatur, Druck und den Bestimmungsstücken der Zusammenstellung der einzelnen Phasen) eine bestimmte (thermodynamische) Beziehung bestehen. *R.*

Paul Saurel. Über den Beweis der Phasenregel [1]). — Wenn die Energie, die Entropie, das Volumen, die Temperatur, der Druck, die Massen und die chemischen Potentiale der Bestandteile in einer homogenen Phase bezeichnet werden durch ε, η, v, t, p, $m_1 m_2 \ldots$, $\mu_1 \mu_2 \ldots$, so gilt die Beziehung: $d\varepsilon = t d\eta - p dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 \ldots$ Daß eine Integralgleichung zwischen p, t, μ_1 $\mu_2 \ldots$ bestehen muß, ist dabei eine notwendige Grundbedingung, die jedoch von Gibbs nicht streng bewiesen worden ist. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, diesen noch fehlenden Nachweis zu liefern. *R.*

Paul Saurel. Ein Beweis der Phasenregel [2]). — Die bisher für die Phasenregel gegebenen Beweise sind entweder umständlich oder unvollständig. Saurel sucht diesen Mängeln durch einen neuen Beweis abzuhelfen, der von der allgemeinen Energiegleichung chemischer Vorgänge ausgeht. *R.*

Paul Saurel. Über die Stabilität der Gleichgewichtszustände in einem homogenen System [3]). — Ein System, welches aus nur einer einzigen Substanz besteht, kann eine, zwei oder drei Phasen enthalten. Saurel leitet die Bedingungen ab, unter welchen das Gleichgewicht zwischen diesen Phasen ein stabiles sein kann und kommt zu dem Resultat, daß dieses dann der Fall sein wird, wenn an dem Punkte der anfänglichen Energiefläche, welche die koexistierenden Phasen darstellt, diese Oberfläche nach allen Richtungen hin konvex ist und diese Konvexität entgegengesetzt zur Richtung der Energieachse liegt. *R.*

T. M. Lowry. Kristallisation von dynamischen Isomeren [4]). — Verfasser hat für die Kristallisation isodynamischer Verbindungen

---

[1]) J. physic. Chem. 3, 69—71. — [2]) Daselbst, S. 137—143. — [3]) Daselbst, S. 334—336. — [4]) Chem. News 79, 153.

Regeln aufgestellt, die er an dem Nitro- und p-Bromnitrocampher verifizierte. Wie sich nachträglich herausstellte, hat Bancroft bereits 1898 die „Gleichgewichte von Stereoisomeren“ allgemein abgeleitet. Die Schlüsse des Verfassers stehen mit den von Bancroft gefundenen Gesetzen in guter Übereinstimmung. *W. H.*

Wilder D. Bancroft. Dampfdruckkurven für binäre Systeme[1]. — Das erste vollständige *Dampfdruckdiagramm eines binären Systems* ist von van 't Hoff[2]) gegeben worden, doch fehlen hier noch die Kurven der beiden *Partialdrucke.* Bancroft versucht, diese Lücke so gut als möglich, wenigstens qualitativ, auszufüllen, indem er zunächst solche Systeme in Betrachtung zieht, bei welchen nur eine einzige flüssige Phase möglich ist und bei welchen als feste Phasen nur die beiden Komponenten im reinen Zustande auftreten können. Es sind dann folgende beiden Fälle zu unterscheiden. Entweder liegen die Grenzkurven der Dampfdrucke für die schwerer schmelzbare Substanz sämtlich unterhalb der entsprechenden Kurven der Partialdrucke der leichter schmelzbaren Komponente, oder sie liegen sämtlich darüber. Systeme mit sich überschneidenden Kurven der Partialdrucke sind wohl denkbar, werden aber zunächst nicht näher betrachtet. In den beiden erwähnten Hauptfällen sind je nach dem Eintreffen spezieller Annahmen noch verschiedene Möglichkeiten für die Kurvendiagramme gegeben, die schematisch durch Tabellen dargestellt werden. Soweit bisher Beobachtungen von Dampfdruckkurven binärer Systeme vorliegen, werden diese an den betreffenden Stellen angeführt. *R.*

Wilder D. Bancroft. Studien über die Dissoziation[3]. — Die Arbeit bildet die Fortsetzung der im vorstehenden referierten Abhandlung. Es werden an der Hand von schematischen Diagrammen die Ergebnisse der Duhemschen Theorie für die Vorgänge des *Schmelzens* und *Sublimierens* für solche *binären Systeme* besprochen, die in der flüssigen oder festen Phase eine *Dissoziation* in ihre Komponenten erfahren. Ein binäres System, bei welchem die Verbindung in der flüssigen Phase nicht in meßbarem Grade in die Komponenten zerfällt, ist z. B. das System *Essigsäure* und *Wasser*, da es nicht als wahrscheinlich angenommen werden kann, daß bei irgend einer Temperatur Essigsäure und ihr Anhydrid zwei getrennte flüssige Schichten bilden können. Wenn die Verbindung in der flüssigen Phase zerfällt,

[1]) J. physic. Chem. 3, 1—11. — [2]) van 't Hoff, Vorlesungen über theoretische Chemie I, S. 35. — [3]) J. physic. Chem. 3, 72—94.

so wird der Dampfdruck derselben erniedrigt und mithin auch ihr Gefrierpunkt. Ein solches System bilden das Doppelsalz $HgJ_2 . 2 AgJ$ und die racemische Form des Methylmannosids. Einen Spezialfall, wo die Dissoziation in der flüssigen Phase nur gering ist, stellt das System Phtalsäureanhydrid und Wasser dar. Ganz streng genommen gehört dieser Fall allerdings nicht hierher, weil bei der Schmelztemperatur 184° unter dem eigenen Dampfdruck die Phtalsäure mit ihrem Anhydrid eine feste Lösung eingeht. Bancroft erörtert die Gründe, weshalb verschiedene Beobachter den Schmelzpunkt der Phtalsäure höher (bis zu 213°) gefunden haben. Er vermutet, daß dies in der mehr oder weniger fortgeschrittenen Dissoziation des Systems begründet ist. Weiterhin werden solche Systeme betrachtet, die teilweise oder überhaupt nicht in der flüssigen oder gasförmigen Phase existieren. Hier erörtert Bancroft die von Ramsay und Young experimentell gefundenen Gleichgewichtsdrucke beim Aldehydammoniak, Chloralhydrat, Chloralmethylalkoholat, Chloraläthylalkoholat und Ammoniumcarbamat. Wenn die Dämpfe der Komponenten durch Absaugen entfernt werden, der Partialdruck also erniedrigt wird, so muß, wie eine Diskussion der Kurvendiagramme zeigt, die Schmelztemperatur ansteigen. Von Ramsay und Young wurde dies tatsächlich beim Chloralhydrat beobachtet. Zum Schluß untersucht Bancroft solche Systeme, die im gasförmigen Zustande völlig dissoziiert sind, im flüssigen Zustande hingegen nicht oder nur teilweise. Sehr eingehend werden die Fälle der Bernsteinsäure und Phtalsäure behandelt, da Ramsay und Young die auffallende Tatsache konstatierten, daß die Dissoziationsverhältnisse sich stark mit den angewandten Mengen ändern. Diese Erscheinung kann durch die Annahme erklärt werden, daß das Anhydrid mit der Säure eine feste Lösung bildet, wie bereits oben erwähnt wurde. *R.*

Wilder D. Bancroft. Über die Gleichgewichtszustände der Stereoisomeren III[1]. — Es werden in dieser Abhandlung die Gleichgewichtsbedingungen besprochen für den Fall, daß eine Substanz, die im *geschmolzenen Zustande* zwei verschiedene Modifikationen bildet, mit einer anderen Komponente zusammengebracht wird, die eine feste Verbindung mit der einen Modifikation oder auch mit allen beiden eingeht. Von Verzögerungen bei der Herstellung des Gleichgewichtszustandes wird dabei zunächst ausdrücklich abgesehen. Wenn die Modifikation mit stabilem Schmelz-

[1]) J. physic. Chem. 3, 144—155.

punkt als *a*-Form, die mit unstabilem Schmelzpunkt als *b*-Form, die dritte Komponente mit *C* bezeichnet wird, so sind folgende vier Möglichkeiten gegeben für den Fall, daß *C* mit *a* und *b* sich verbinden kann: I. Die *a*-Form, die Verbindung *a C* und die Komponente *C* sind jede für sich im stabilen Gleichgewicht mit Lösung und Dampfphase existenzfähig. II. Die *a*-Form, die Verbindung *b C* und *C* sind jede für sich im stabilen Gleichgewicht mit Lösung und Dampfphase existenzfähig. III. Die *a*-Form, die Verbindungen *a C* und *b C* und *C* sind jede für sich im stabilen Gleichgewicht mit Lösung und Dampfphase existenzfähig. IV. Die *a*-Form, die *b*-Form, die Verbindung *b C* und die Komponente *C* sind jede für sich im stabilen Gleichgewicht mit Lösung und Dampfphase existenzfähig. Alle hier in Frage kommenden Gleichgewichtsverhältnisse werden an der Hand von Kurvendiagrammen erörtert und es wird nachgewiesen, daß die Theorie von Duhem es möglich macht, die Umkehrpunkte der Stabilität vorauszusagen im Einklange mit den experimentellen Beobachtungen. Ebenso kann angegeben werden, unter welchen Bedingungen eine Verschiebung der Gleichgewichtsverhältnisse eintreten wird. *R.*

H. W. Bakhuis Roozeboom. Über die Erstarrung flüssiger Gemische tautomerer Stoffe[1]. — Da gewisse isomere Verbindungen (Tautomere, Stereoisomere) von der Phasenlehre nicht besonders getrennt werden, kann es vorkommen, daß in einem System die Anzahl der Molekülgattungen größer ist als die der Komponenten. Wenn in einer Phase das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekülgattungen sich schnell genug einstellt, so daß die Zusammensetzung in jedem Augenblick fest bestimmt ist, wird das Gleichgewicht mit den anderen Phasen dadurch nicht beeinflußt. So zeigt die Essigsäure einen ganz bestimmten scharfen Erstarrungspunkt, trotzdem im flüssigen Zustande doppelte und einfache Moleküle und Ionen koexistieren, weil das beim Erstarren eines Teiles gestörte Gleichgewicht der flüssigen Phase sich sofort wieder einstellt. Anders liegen die Verhältnisse bei langsamer sich umwandelnden Struktur-, geometrischen oder optischen Isomeren. Bancroft hat die theoretische Erörterung für diesen Fall gegeben, als experimentelle Belege aber nur Beispiele der beiden ersten Kategorien behandelt. Hierbei zeigten sich aber meistens ziemliche Komplikationen, da auch beim Erstarren noch in den untersuchten Fällen Umwandlung der α- in die β-Form eintritt. Verfasser diskutiert die verschiedenen Formen

[1] Zeitschr. physik. Chem. 28, 289—301.

der Erstarrungskurven unter der Voraussetzung, daß die Umwandlung oberhalb des Erstarrungspunktes vor sich geht. Es sind bei tautomeren Substanzen Erscheinungen zu erwarten, die den sogenannten „falschen Gleichgewichten" entsprechen. Es wird hierbei angenommen, daß bei kontinuierlicher Temperaturerniedrigung Übergang von dem Gebiete des gegenseitigen Gleichgewichtes durch das des einseitigen in das Gebiet stattfindet, in dem überhaupt kein Gleichgewicht mehr auftritt, d. h. in die feste Phase. Bei dem gegenseitigen Gleichgewicht müssen die beiden Modifikationen sich ineinander stets bis zu einem bestimmten Mischungsverhältnis umwandeln, bei dem einseitigen sind alle Verhältnisse innerhalb der beiden Grenzwerte möglich, ohne daß Umwandlung eintritt. Scheiden sich beim Erstarren die α- und die β-Form als Gemisch, nicht als Verbindung ab, so lassen sich aus den Gleichgewichts- und Erstarrungskurven alle Erscheinungen ableiten, ob man die Erhitzung der α- oder β-Form längere oder kürzere Zeit bei höherer oder niedrigerer Temperatur vorgenommen hat und die Abkühlung schnell oder langsam vor sich gegangen ist. Diese Verhältnisse werden an der Hand von Diagrammen diskutiert. Von Bedeutung ist einerseits der eutektische Punkt als Schnittpunkt der beiden Erstarrungskurven, andererseits die niedrigste Temperatur des Gleichgewichtes. Treten beim Erstarren auch feste Verbindungen auf, wie vor allem bei den optisch-isomeren Substanzen, so zeigen sich drei Erstarrungskurven, die bei Stereoisomeren in der Regel ganz symmetrisch liegen werden. Man kann nach genügend langem Erhitzen von α und β auf bestimmte Temperaturen aus den Erstarrungskurven auf das Mischungsverhältnis $\alpha:\beta$ in der flüssigen Phase schließen. *W. H.*

H. Le Chatelier. Die festen Umwandlungspunkte[1]. — Die Regel, daß die *reversiblen Umwandlungen* bei *unverändertem Druck* und *unveränderter Temperatur* vollständig verlaufen, ist zwar in vielen Fällen zutreffend, doch darf sie keinesfalls als allgemein gültig hingestellt werden. Bereits früher hat Le Chatelier gelegentlich seiner Untersuchungen über das *Chlorhydrat* und über die Zersetzung des *Mercurosulfates* durch Wasser darauf hingewiesen, daß niemals von einem konstanten *Dissoziationdruck* die Rede sein kann, sobald eine flüssige Phase an der Reaktion teilnimmt. Auch die *Umwandlungstemperatur* erleidet bisweilen Verschiebungen, so findet z. B. die magnetische Umwandlung des *Nickels* und ebenso die des *Eisens* in einem sich über 20° er-

[1]) Compt. rend. 129, 497—499.

streckenden Intervalle statt. Die Gibbssche Theorie der chemischen Gleichgewichte gestattet indessen, hier einige leitende Gesichtspunkte aufzustellen. Durch eine Diskussion der allgemeinen Energiegleichung ergibt sich, daß die Konstanz des Umwandlungsdruckes und der Umwandlungstemperatur nur dann zu erwarten ist, wenn 1. die Umwandlung so vor sich geht, daß keine der beteiligten Phasen in ihrer Zusammensetzung verändert wird; 2. die Veränderungen in der Größe der homogenen Phasen nur solche Verschiebungen in der Energie, der Entropie oder des Volumens verursachen, die ihrem Betrage genau proportional sind. Diese zweite Bedingung trifft z. B. nicht mehr zu, wenn die homogenen Teile des Systems alle oder zum Teil unendlich klein werden. Der Dampfdruck eines kapillaren Wassertröpfchens z. B. ist merklich von dem einer größeren Wassermasse verschieden. Le Chatelier führt nun aus, daß eine Konstanz des Umwandlungszustandes hier trotzdem eintreten kann, wenn die Resultante der auf der Oberfläche wirkenden Kapillarkräfte ein nach außen gerichteter Druck ist, wie z. B., wenn kleine Wassertröpfchen in der Luft oder kleine Dampfbläschen im Inneren einer Flüssigkeit gebildet werden. Die daneben vorhandenen endlich großen Phasen sind dabei im stabilen Gleichgewicht mit den unendlich kleinen Systemen; die Umwandlung kann in ihrer ganzen Ausdehnung unter demselben Druck vor sich gehen, ohne daß die eine der homogenen Phasen unendlich klein wird. Anders liegt der Fall aber, wenn die Resultante der Kapillarkräfte eine auf die Oberfläche wirkende Kompression ist. Dann wird das aus endlichen Anteilen bestehende System nicht mehr im Gleichgewicht stehen. Die Aufteilung der homogenen Phasen in kleinere Teilchen erfolgt hier unter Leistung einer positiven Arbeit, sie kann also von selbst erfolgen und wird fortschreiten bis ein semi-homogenes Gemisch fein verteilter Systeme gebildet ist. Da kein Grund vorhanden ist in der Natur das Vorherrschen des einen oder des anderen Falles anzunehmen, kann also das Gesetz von der Konstanz der Umwandlungselemente nicht als allgemein gültig hingestellt werden. *R.*

E. Cohen. Eine neue Methode zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen. Anwendung auf das Studium der Daniellschen Kette[1]). — Die hier beschriebene Methode beruht darauf, daß Systeme, welche eine Umwandlungstemperatur aufweisen, bei dieser Temperatur die nämliche Löslichkeit besitzen. Jedes Ver-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 164—175.

fahren nun, welches in einem derartigen Falle ermöglicht, zu konstatieren, daß die sich umwandelnden Systeme die gleiche Löslichkeit besitzen, läßt sich umgekehrt zur Bestimmung der betreffenden Umwandlungstemperatur benutzen. Cohen hat nun als Kriterium die Leitfähigkeit herangezogen und zwar so, daß er bei verschiedenen Temperaturen den Widerstand der gesättigten Lösungen der sich umwandelnden beiden Lösungen bestimmte. Die Kurven, welche die Widerstände der gesättigten Lösungen als Funktion der Temperatur darstellen, schneiden sich im gesuchten Umwandlungspunkt. Er bestimmte so die Umwandlungstemperatur des *Zinksulfathydrates*, $ZnSO_4 . 7 H_2O$, in das Sulfat $ZnSO_4 . 6 H_2O$ zu 39°, während die Löslichkeitsbestimmung (Callendar und Barnes) 39,90°, die dilatometrische Methode (Cohen) 38,50°, die Messungen am Umwandlungselement dritter Art (Jaeger, Cohen) 38,75° ergaben. Die Anwendung der beschriebenen Methode auf das Studium der Daniellschen Kette nahm Cohen in der Weise vor, daß er zunächst nach einer Umwandlung des *Kupfersulfats* ($CuSO_4 . 5 H_2O$) suchte und sodann das Verhalten der 5 proz. *Zinksulfatlösung* studierte. Es ergab sich in Übereinstimmung mit den Versuchen von Étard, daß in der Löslichkeitskurve des *Kupfersulfats* bei etwa 56° ein Knick zu konstatieren ist, daselbst also eine Umwandlung des Hydrates $CuSO_4 . 5 H_2O$ in das Hydrat $3 CuSO_4 . 4 CuO . 12 H_2O$ vorzuliegen scheint. Die Kurve des *Zinksulfats* zeigt ebenfalls bei etwa 56° eine Unstetigkeit. Hieraus folgt, daß auch die Kurve des inneren Widerstandes beim Daniell-Element für diese Temperatur eine unstetige Änderung erleiden muß. *R.*

H. M. Dawson und P. Williams. Bestimmung von Umwandlungstemperaturen[1]). — Die sogenannten *„kondensierten Systeme“* besitzen eine ganz bestimmte *Umwandlungstemperatur*, bei welcher je nach dem Sinne der Temperaturverschiebung eine vollständige Umwandlung der Substanz aus der einen Form in die andere erfolgt. Zur Bestimmung dieses Temperaturpunktes sind verschiedene Methoden anwendbar. Dawson und Williams benutzten das von ihnen als *„Identitätsmethode“* bezeichnete Verfahren, welches sich darauf begründet, daß bei der Umwandlungstemperatur die gesättigten Lösungen beider Modifikationen identisch werden müssen. Die Identität kann festgestellt werden z. B. durch Messung des spezifischen Gewichtes und der Leitfähigkeit. Das erstere Verfahren wurde benutzt, um die Umwandlung des

[1]) Chem. News 80, 278.

wasserfreien *Natriumsulfats* in das Dekahydrat zu verfolgen. Der Schnittpunkt der beiden Kurven, welche die Beziehung zwischen der Temperatur und der Dichte der beiden gesättigten Lösungen darstellen, lag bei 32,4°. Durch Leitfähigkeitsmessungen wurde der Umwandlungspunkt 32,5° gefunden. Eine zweite Reihe von Versuchen wurde mit *Thoriumsulfat* angestellt, dessen Nonahydrat sich nach Roozeboom bei 43° in das Tetrahydrat verwandelt. Die Leitfähigkeitsbestimmung lieferte hier den Umwandlungspunkt von 48°, die dilatometrische Methode 46,5°, die Messung der Dampfspannungen 47,5°. Die von Roozeboom angegebene Zahl scheint daher etwas hinter dem wahren Werte zurückzubleiben. *R.*

J. H. van 't Hoff und W. Meyerhoffer. Über Anwendungen der Gleichgewichtslehre auf die Bildung ozeanischer Salzablagerungen mit besonderer Berücksichtigung des Staßfurter Salzlagers. II. Über die Gleichgewichtsverhältnisse des Carnallits [1]. — Über den Inhalt der Arbeit ist schon früher (JB. f. 1897, S. 152) berichtet worden. *Bdl.*

J. H. van 't Hoff und W. Meyerhoffer. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers. XIII. Das Eintrocknen des Meerwassers bei 25° [2]. — Die Wahrscheinlichkeit, daß die *Bildung der natürlichen Salzlager* auf *Verdampfung von Meereswasser* beruht und der Umstand, daß letzteres seine Bestandteile in einem über die ganze Erde konstanten Verhältnisse enthält, hat van 't Hoff und Meyerhoffer veranlaßt, zunächst an Hand der experimentellen Bestimmungen das Resultat des *Einengens von Meerwasser* zu verfolgen mit Rücksicht auf dessen Hauptbestandteile: *Chlornatrium* und die *Sulfate* und *Chloride* von *Magnesium* und *Kalium.* Die Zusammensetzung des Meerwassersalzgehaltes läßt sich durch die folgende Summe wiedergeben: 1,1969 Na_2Cl_2 + 0,0262 K_2Cl_2 + 0,1873 $MgCl_2$ + 0,0909 $MgSO_4$. Wird das Meerwasser soweit eingedampft, daß die Abscheidung von NaCl beginnt, so enthält dasselbe auf 1000 H_2O: 98 NaCl + 2,06 KCl + 7,36 $MgCl_2$ + 3,57 $MgSO_4$. Es scheiden sich beim Einengen zunächst 94,5 NaCl aus, bis die Zusammensetzung der Lösung auf 1000 H_2O beträgt: 19,4 NaCl + 11,6 KCl + 40,8 $MgCl_2$ + 19,8 $MgSO_4$. Dann beginnt neben dem NaCl das $MgSO_4$ sich abzuscheiden, erst als Heptahydrat, dann als Hexahydrat, bis

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 64—88. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1899, S. 372—383.

die Lösungszusammensetzung erreicht ist: 8,9 NaCl + 15,6 KCl + 55,8 $MgCl_2$ + 14,7 $MgSO_4$. Das ausfallende Salz besteht aus 2,39 NaCl + 1,63 $MgSO_4$. In dritter Linie tritt dann das KCl hinzu. Die ausfallende Salzmenge besteht aus 0,59 NaCl + 1,42 $MgSO_4$ (als Pentahydrat) + 0,72 KCl. Wenn die Lösung die Zusammensetzung erreicht: 4,8 NaCl + 12,4 KCl + 68 $MgCl_2$ + 4,8 $MgSO_4$, so fällt das $MgSO_4$ als Tetrahydrat (0,22 $MgSO_4$) das KCl als Carnallit (1,27) neben 0,5 NaCl. Die letzte Phase tritt ein, wenn noch 0,4 NaCl + 1,2 KCl + 100 $MgCl_2$ + 4,9 $MgSO_4$ vorhanden sind. Dann fällt aus: 0,02 NaCl + 0,3 $MgSO_4$ (Tetrahydrat) + 0,07 Carnallit + 6,02 $MgCl_2$ (Hexahydrat). Dieser quantitative Kristallisationsgang wird jedoch nur innegehalten, falls die sich bildenden Ausscheidungen der weiteren Berührung mit der Mutterlauge entzogen werden. *R.*

J. H. van 't Hoff und H. M. Dawson. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers. XIV. Einfluß des Druckes auf die Tachhydritbildung [1]. — Nachdem durch die Untersuchung des *Kristallisationsganges beim Meereswasser* (vergl. vorstehendes Referat) die Sachlage bei 25° und Atmosphärendruck qualitativ und quantitativ festgestellt wurde, handelte es sich weiter um die bezüglichen *Einflüsse von Druck und Temperatur.* Bekanntlich ändern sowohl Druck wie Temperatur die Löslichkeit, und ist also unter beiden Einflüssen auch eine Verschiebung des Kristallisationsbildes zu erwarten. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß nur die relative Änderung der Löslichkeit von den verschiedenen Körpern in Betracht kommt, da ja, falls sämtliche Löslichkeiten unter Temperatur- oder Druckeinfluß einander proportional variierten, der Kristallisationsgang ungeändert bliebe. Der Einfluß der genannten Faktoren ist aber im allgemeinen von Körper zu Körper verschieden, indem derselbe mit der jeweiligen Wärmetönung und Volumenänderung beim Lösungsvorgange zusammenhängt und so wird auch das Kristallisationsergebnis mit Temperatur- und Druckänderung variieren. Zunächst stellten van 't Hoff und Dawson sich nun die Frage, ob die bei natürlicher Salzlagerbildung anzunehmenden Temperatur- oder aber die Druckeinflüsse in erster Linie zu berücksichtigen sind. Zur experimentellen Untersuchung dieser Frage wurde die Bildung des *Tachhydrits*, $(MgCl_2)_2Ca \cdot 12H_2O$, gewählt, weil dessen *Umwandlungstemperatur* von etwa 22° leicht zugänglich ist. van 't

[1]) Berl. Akad. Ber. 1899, S. 557—562.

Hoff und Dawson stellten dieselbe durch neue manokryometrische Messungen bei Atmosphärendruck zu 22,4° fest. Eine Steigerung des äußeren Druckes machte sich durch ein Anwachsen der Umwandlungstemperatur um etwa 0,017° pro Atmosphäre der Druckzunahme geltend. Bei Anwendung dieser Tatsache zur Beantwortung der Frage, ob die Bildung der bei der Verdunstung des Meerwassers möglicherweise erhaltbaren, aber bei 25° nicht aufgefundenen Mineralien (Kieserit, Löweït, Kainit und Langbeinit) in erster Linie auf andere Temperatur- oder aber auf andere Druckverhältnisse zurückzuführen ist, muß daher zunächst betont werden, daß ähnliche Temperaturverschiebungen mit der Druckzunahme aus thermodynamischen Gründen auch in anderen Fällen der Größenordnung nach wenigstens vorliegen müssen. Hiernach wäre also der Einfluß der Temperatur in erste Linie zu stellen, denn es handelt sich bei der Bildung der natürlichen Salzlager um mögliche Temperaturschwankungen von etwa 25° bis über 60°, während die in Frage kommenden Drucke von etwa 180 Atm. Maximaldruck nur einer Verschiebung von etwa $180 . 0{,}017^\circ = 3^\circ$ entsprechen würden. *R.*

J. H. van 't Hoff und D. Chiaraviglio. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers. XV. Die Bildung von Glauberit bei 25°[1]. — Bei den früheren Untersuchungen über die *Salzlagerausscheidungen* (vergl. die vorstehenden Referate) wurden nur die leicht löslichen, in den natürlichen Lagern vorhandenen Verbindungen, also die *Chloride* und *Sulfate* von *Natrium*, *Kalium* und *Magnesium*, sowie der *Tachhydrit* berücksichtigt. Es handelte sich nunmehr um die weniger löslichen Vorkommnisse, im wesentlichen also um die *Kalksalze*, wie *Gips*, und die *Borate*, wie *Boracit*. Zunächst heben van 't Hoff und Chiaraviglio nun hervor, daß entsprechend der geringen Löslichkeit dieser Substanzen die früheren Löslichkeitsbestimmungen durch Mitberücksichtigung dieser Substanzen nicht wesentlich beeinflußt werden, und daß nur der kleine Betrag der von ihnen in Lösung gehenden Mengen hinzuzuziehen ist. Die Hauptaufgabe war darum, nunmehr festzustellen, in welcher Form die wenig löslichen Verbindungen sich ausscheiden, wofür bei den Kalksalzen in erster Linie die nachstehenden Mineralvorkommnisse in Betracht zu ziehen sind: *Anhydrit*, ($CaSO_4$), *Gips*, ($CaSO_4 . 2\,H_2O$), *Glauberit*, [$CaNa_2(SO_4)_2$], *Syngenit*, [$CaH_2(SO_4)_4 . H_2O$], *Krugit*, [$Ca_4K_2Mg(SO_4)_6 . 2\,H_2O$],

[1]) Berl. Akad. Ber. 1899, S. 810—818.

Polyhalit, $[Ca_2K_2Mg(SO_4)_4 . 2H_2O]$, *Mamanit*, $[Ca_3H_2Mg_2(SO_4)_6 . 3H_2O]$. Bei dieser Untersuchung beschränkten van 't Hoff und Chiaraviglio sich wiederum auf die Temperatur von 25°, und es handelte sich also darum, für jedes der obigen Mineralien das Gebiet seines Auftretens in Gegenwart der Sättigung an *Chlornatrium* festzustellen. In erster Linie wurden *Glauberit* und *Gips* in Untersuchung genommen, weil sich hier die Gleichgewichtsverhältnisse in Berührung mit Salzlösungen leicht einstellen. Wird *Glauberit* bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zusammengebracht, so erfolgt allmählich Zersetzung unter Lösung des *Natriumsulfats* und Ausscheidung von *Gips*, was sich bei mikroskopischer Beobachtung in charakteristischer Weise zeigt. Auch bei Sättigung an *Chlornatrium* zersetzt das Wasser noch immer den *Glauberit* unter *Gipsausscheidung*, jedoch nur bis zu einer gewissen, durch die Anhäufung des *Natriumsulfats* in der Lösung bedingten Höhe, während umgekehrt eine daran reichere, mit *Natriumchlorid* gesättigte Lösung den *Gips* bis zur selben Grenzkonzentration des Natriumsulfats in *Glauberit* verwandelt. Diese Grenze wurde bei folgenden Konzentrationsverhältnissen festgelegt: $1000 H_2O + 54 Na_2Cl_2 + 3 Na_2SO_4 + 0{,}25 CaSO_4$. Aus der Diskussion des vollständigen *Löslichkeitsdiagrammes* für die in Frage kommenden Komponenten ziehen van 't Hoff und Chiaraviglio den Schluß, daß neben dem *Glauberit* bei 25° folgende Mineralien auftreten können: *Steinsalz*, $(NaCl)$, *Reichardtit*, $(MgSO_4 . 7H_2O)$, *Schönit*, $[MgK_2(SO_4)_2 . 6H_2O]$, *Astrakanit*, $[MgK_2(SO_4)_2 . 4H_2O]$, *Thenardit*, (Na_2SO_4), und *Glaserit*, $[H_3 . Na(SO_4)_2]$. Ferner ergibt sich, daß bei 25° eintrocknendes *Meerwasser* nicht zur Bildung von *Glauberit* führt, letzterer wird vielmehr, wenn von vornherein hinzugefügt, allmählich unter Bildung von *Gips* aufgezehrt. *R.*

J. H. van 't Hoff und N. Kassatkin. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers. XVI. Das Magnesiumkaliumsulfatfünfviertelhydrat [1]). — Zur Beurteilung der Bildungsverhältnisse des in den Salzlagern vorkommenden Minerals Langbeinit, $Mg_2K_2(SO_4)_3$, das seiner Zusammensetzung entsprechend als Produkt der völligen Entwässerung von 2 Mol. *Magnesiumsulfat* und 1 Mol. *Kaliumsulfat* aufzufassen ist, haben van 't Hoff und Kassatkin die stufenweise Entwässerung dieser Salzmischung verfolgt. Zunächst wird oberhalb — 3° ein erstes Wassermolekül

[1]) Berl. Akad. Ber. 1899, S. 951—953.

abgespalten unter Bildung von *Schönit*, [$MgK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$]. Dann bildet sich bei 41° *Leonit*, [$MgK_2(SO_4)_2 . 4H_2O$], neben $MgSO_4 . 7H_2O$, bei 47,2° entsteht aus letzterem neben *Leonit* das *Hexahydrat*, $MgSO_4 . 6H_2O$. Von dieser Entwässerungsstufe ausgehend verfolgten van 't Hoff und Kassatkin die Anhydrierung bis zum *Langbeinit* und stießen dabei auf ein bisher unbekanntes Doppelsalz $Mg_4K_2(SO_4)_5 . 5H_2O$, das dem *Kieserit*, $(MgSO_4)_4 . 5H_2O$, zur Seite steht. Die Bildung dieses neuen Doppelsalzes erfolgt beim Erwärmen einer Mischung von *Magnesiumsulfathexahydrat* und *Leonit* bei 72,5°. So leicht aber die Feststellung der Bildungstemperatur, so schwer war die Erkennung des gebildeten Produktes. Daß dasselbe nicht einfach aus einem der in der Mischung vorhandenen Salze entsteht, zeigte sich, indem beim Erwärmen von *Hexahydrat* oder *Leonit* allein die betreffende Umwandlung nicht eintrat. Das *Magnesiumsulfathexahydrat* zersetzte sich erst bei 77,5° nacheinander in das *Penta-* und *Tetrahydrat*, der *Leonit* erlitt bei 88° eine Umwandlung unter Ausdehnung, ohne dabei Wasser abzuspalten. Die an der Mischung von *Hexahydrat* und *Leonit* beobachtete Umwandlung beruht also auf einer gegenseitigen Wirkung und darauf weist auch die Zusammensetzung des Produktes hin, das aus einer Lösung von *Kaliumsulfat* und überschüssigem *Magnesiumsulfat* oberhalb 72,5° erhalten wurde. Sind in der Lösung auf 1 Mol. *Kaliumsulfat* 4 Mol. *Magnesiumsulfat* vorhanden, so bildet sich erst *Leonit*, dann der neue in wohl ausgebildeten Nadeln kristallisierende Körper, worauf bei weiterem Einengen schließlich das Ganze unter Aufzehrung des *Leonits* erstarrt. *R.*

H. A. Wilson. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers. XVII. Eine Beziehung in der Zusammensetzung der bei 25° an Chlornatrium und Chlorkalium gesättigten Lösungen [1]. — Aus dem für die *Löslichkeitsverhältnisse* bei Sättigung an *Chlornatrium* und Anwesenheit von den *Chloriden* und *Sulfaten*, von *Kalium* und *Magnesium* bei 25° aufgestellten Diagramm [2]), sowie aus den weiteren in der Literatur vorliegenden Bestimmungen ist eine Beziehung abzuleiten, welche die einzelnen Daten in sehr einfacher Weise miteinander verknüpft. Diese Beziehung zeigt sich, falls die Zusammensetzung ausgedrückt wird in Molekülen *Chlornatrium*, *Chlorkalium*, *Chlormagnesium* und *Magnesiumsulfat* auf 1000 Mol. *Wasser*, wobei die ersten beiden Salze

[1]) Berl. Akad. Ber. 1899, S. 954—955. — [2]) Daselbst 1898, S. 820.

doppelt-molekular zu nehmen sind, also allgemein 1000 H_2O + $a\,Na_2Cl_2$ + $b\,H_2Cl_2$ + $c\,MgCl_2$ + $d\,MgSO_4$ gesetzt wird. Es liegt dann folgendes Verhältnis vor: $b + c/5 = Const.$, d. h. jedes eintretente Doppelmolekül *Chlorkalium* verdrängt $^1/_5$ Mol. *Magnesiumchlorid.* Die Beziehung findet ihre Bestätigung bei sehr auseinandergehenden Werten für *Chlorkalium* (zwischen 5,5 und 20), sowie für *Chlormagnesium* (zwischen 0 und 70,5) bei Berücksichtigung von Beobachtungen verschiedener Forscher. *R.*

W. Meyerhoffer und A. P. Saunders. Über reziproke Salzpaare II. Die Gleichgewichtserscheinungen reziproker Salzpaare bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Doppelsalzes. I. Teil[1]). — Den Ausgangspunkt der Arbeit bildet die Beobachtung von van 't Hoff und Reicher[2]), daß ein Gemisch von *Glaubersalz* und *Chlorkalium*, welches sich bei gewöhnlichen Temperaturen verflüssigt, diese Umwandlung bei 3,7° nach folgendem Schema erfährt: $2\,Na_2SO_4 . 10\,H_2O + 3\,KCl \rightleftarrows K_3Na_2(SO_4)_2 + 3\,NaCl + 20\,H_2O$. Das hierbei auftretende Kaliumnatriumsulfat wurde mit dem von Pamy[3]) näher studierten Doppelsalze, $K_3Na_2(SO_4)_2$, welches auch natürlich als *Glaserit* auftritt, identisch gefunden. Die vorliegende Untersuchung stellt eine Fortführung jener Beobachtungen dar und gibt die Lösung einiger dabei offen gebliebener Fragen. Die Diskussion der hier vorherrschenden Gleichgewichtszustände führt zur Erkenntnis eines neuen *Intervalls.* Zu dem bereits bestehenden Umwandlungsintervall bei Doppelsalzen und dem doppelten Umwandlungsintervall bei reziproken Salzpaaren tritt noch hinzu das *Doppelsalzintervall bei reziproken Salzpaaren.* Mittels der thermometrischen Methode wurden die wichtigsten *Umwandlungstemperaturen* der Salzhydrate für sich oder bei Anwesenheit anderer Salze folgendermaßen bestimmt:

Bodenkörper:	
Glaserit + Glaubersalz + NaCl + KCl	4,4°
Glaubersalz + Na_2SO_4	32,35°
Glaubersalz + Na_2SO_4 + Glaserit	30,1°
Glaubersalz + Na_2SO_4 + NaCl	17,9°
Glaubersalz + Na_2SO_4 + NaCl + Glaserit	16,3°
$NaCl . 2\,H_2O$ + NaCl	0,15°
$NaCl . 2\,H_2O$ + NaCl + KCl	—2,35°
$NaCl . 2\,H_2O$ + NaCl + Glaubersalz	—2,85°

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 453—493; JB. f. 1896, S. 135. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 3, 482. — [3]) Phil. Mag. [4] 10, 401.

Es wurde ferner eine quantitative Methode für *Löslichkeitsbestimmungen* beschrieben, welche eine genaue Kontrollrechnung über die Zusammensetzung der Bodenkörper ermöglicht. Eine *Pipette* zur Bestimmung des spezifischen Gewichts gesättigter Lösungen gestattete die Kontrolle für eingetretene Sättigung. Schließlich wurden eine Reihe fremder und eigener *Löslichkeitsbestimmungen* mitgeteilt und diskutiert, welche mit dem vorher entworfenen Bilde der Gleichgewichtszustände reziproker Salzpaare bei Anwesenheit eines Doppelsalzes im wesentlichen übereinstimmen. *R.*

W. Meyerhoffer und P. Saunders. Über reziproke Salzpaare. II. Die Gleichgewichtserscheinungen reziproker Salzpaare bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Doppelsalzes. II. Teil[1]). In dem ersten Teile der Arbeit (s. vorstehendes Referat) wurde die Umwandlung besprochen, die ein *Glaubersalz-Chlorkalium-Gemisch* bei 4,4° erfährt. Hierbei entstehen zwei andere Salze *Glaserit*, $K_3Na(SO_4)_2$, und *Chlornatrium* neben Lösung. Neben dieser Umwandlung wurden noch einige andere besprochen oder kurz erwähnt, bei denen keine so große Zahl von Bodenkörpern sich an der Umwandlung beteiligt. So erstens die Wasserabspaltung des *Glaubersalzes* bei Gegenwart von *Glaserit* und *Chlornatrium*, die bei 16,3° stattfindet. Hier treten bei der Umwandlung nur zwei feste Phasen in Aktion. Ferner wurde erwähnt das kryohydratische Gefrieren der Lösungen, wobei in Wirklichkeit nur eine Umsetzung zwischen *Wasser* und *Eis* stattfindet, indem die neben Eis noch vorhandenen Salze alle erhalten bleiben und nur durch Auflösung bezw. Erstarrung in ihrer Quantität geändert werden. Die Darlegung der prinzipiellen Unterschiede zwischen der Umwandlung bei 4,4°, wo eine Maximalzahl (4) von Bodenkörpern in Aktion tritt, und den bei 16,3°, sowie bei den kryohydratischen Temperaturen stattfindenden, ist die Aufgabe des vorliegenden zweiten Teiles der Arbeit. Daran anschließend erörtern Meyerhoffer und Saunders näher die Umwandlung bei 16,3°, sowie die Gesamtheit der kryohydratischen Erscheinungen der aus den *Sulfaten* und *Chloriden* von *Kalium* und *Natrium* bestehenden Lösungen im einzelnen. Die allgemeinen hierbei erhaltenen Resultate werden in folgende Sätze zusammengefaßt: 1. Bei vielen sekundären Umwandlungen, die gerade das große Gebiet der nichtflüchtigen Salze umfassen, eignet sich die Phasenlehre weniger zur Diskussion als die van 't Hoffsche Auffassung von der durch Fremdkörper herabgedrückten Umwandlungstemperatur. 2. Es

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 370—389.

werden zwei Serien von solchen sekundären Umwandlungen betrachtet, die zum Begriffe eines Existenzfeldes für uneinengbare Lösungen führen. 3. Eine Diskussion des kryohydratischen Feldes legt die Analogie mit der isothermischen Einengung dar und führt zu der Unterscheidung zwischen kongruenten und inkongruenten Kryohydraten. *R.*

F. A. H. Schreinemakers. Gleichgewichte im System Wasser, Phenol und Anilin. I [1]). — In einer früheren Abhandlung über Gleichgewichte im System: *Wasser*, *Alkohol* und *Bernsteinsäurenitril* hatte Schreinemakers bereits erwähnt, daß, wenn in den beiden Systemen *AB* und *AC* wohl, im dritten *BC* jedoch nicht zwei flüssige Schichten auftreten, die Isothermen des *ternären Systems ABC* noch zwei ganz voneinander verschiedene Formen aufweisen können. Die eine dieser Formen lag in dem erwähnten ternären System vor, die zweite fand Schreinemakers im System: *Wasser*, *Phenol* und *Anilin.* Um die Gleichgewichte in diesem Systeme zu untersuchen, war es nötig, erst die drei *binären Systeme Wasser-Phenol*, *Wasser-Anilin*, *Phenol-Anilin* zu diskutieren. Um ferner die Gleichgewichte im *ternären Systeme* zu erhalten, arbeitete Schreinemakers in folgender Weise. Es wurden in verschiedenen Rohren bestimmte Mengen *Phenol* und *Anilin* in gegebenem Verhältnis abgewogen. In diese verschiedenen Rohre wurden dann wechselnde, jedoch bestimmt abgewogene Mengen Wasser gebracht, wonach sie zugeschmolzen wurden. Es entstanden dann bei gewöhnlicher Temperatur zwei flüssige Schichten, welche bei Erwärmung auf eine kritische Temperatur verschwanden und bei Abkühlung wieder auftraten. Es wurde dabei die Temperatur der Homogenwerdung oder bei Abkühlung diejenige der Trübung beobachtet. Die erhaltenen Resultate wurden mit den von Alexejeff [2]) mitgeteilten verglichen und in guter Übereinstimmung gefunden. Eine Besprechung der Resultate und ihrer Deutung wäre nur an der Hand der von Schreinemakers gegebenen schematischen Darstellungen möglich. Aus diesem Grunde muß dieserhalb auf die Originalarbeit verwiesen werden. *R.*

F. A. H. Schreinemakers. Gleichgewichte im Systeme Wasser, Phenol und Anilin. II [3]). — In dem zweiten Teile der Abhandlung werden zunächst die *Gleichgewichte mit festen Phasen* besprochen. Beispiele von Systemen, wobei feste Phasen im Gleichgewichte mit zwei flüssigen Schichten sind, wurden von

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 577—602. — [2]) Ann. Phys. 28, 305; JB. f. 1886, S. 110. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 460—480.

Schreinemakers schon bei früheren Gelegenheiten behandelt. Die festen Phasen waren immer jedoch nur die Komponenten. In diesem Systeme tritt aber außerhalb der drei festen Komponenten: *Eis*, *Phenol* und *Anilin*, auch noch die feste binäre Verbindung $C_6H_5OH.C_6H_5NH_2$ auf. Da nun schon in ternären Systemen, wo nur eine flüssige Phase vorhanden ist, sehr verwickelte Gleichgewichte eintreten, so bespricht Schreinemakers zunächst die folgenden einfacheren Fälle: 1. Es tritt bei Abkühlung im Systeme *WA* festes *A* und im Systeme *WP* festes *P* neben den zwei flüssigen Schichten auf. 2. Es tritt bei Abkühlung in den beiden Systemen *WA* und *WP* neben den beiden Schichten Eis auf. 3. Es tritt bei Abkühlung in dem einen Systeme z. B. *WA* und in dem anderen *WP* festes *P* neben den beiden flüssigen Schichten auf. *R.*

Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkungsgesetz.

Camille Matignon. Die Veränderung der Entropie bei der Dissoziation ähnlicher heterogener Systeme [1]). — Isambert [2]) hat die *Dissoziation der Ammoniakverbindungen der Metallchloride* einer experimentellen Untersuchung unterzogen und hat dabei die Tatsache bemerkt, daß bei gegebenem Dissoziationsdrucke die zugehörige *Dissoziationstemperatur* mit der Größe der *Wärmetönung* zunimmt. Bonnefoi [3]) hat daraus das Gesetz abgeleitet, daß für vergleichbare Systeme, in denen eine *heterogene Dissoziation* vor sich geht, die *Dissoziationswärmen* proportional sind den einem gegebenen *Dissoziationsdrucke* entsprechenden *absoluten Temperaturen der Zersetzung*. Matignon zeigt nun bei einer nochmaligen Durchrechnung der von Isambert gegebenen Versuchsdaten, daß der Quotient aus Dissoziationswärme und absoluter Temperatur für gegebene Drucke merklich konstant bleibt, selbst wenn die Temperaturen von 285 bis 453° variieren. Es besteht also hier ein der *Troutonschen Regel* ganz analoges Gesetz bezüglich der Wärmetönung und Temperatur beim Dissoziationsvorgang, wie dort für die Verdampfung. Der Ausdruck Q/T stellt die Entropieänderung dar bei einer unter atmosphärischem Drucke reversibel verlaufenden chemischen Reaktion. Mit Rücksicht hierauf kann

---

[1]) Compt. rend. **128**, 103—104. — [2]) Daselbst **86**, 968; **91**, 768; JB. f. 1878, S. 123; f. 1880, S. 366. — [3]) Compt. rend. **124**, 772; **127**, 367; JB. f. 1897, S. 755; f. 1898, S. 594—595.

man die oben aufgestellte Regel auch dahin formulieren, daß die Entropieänderung die gleiche bleibt, wenn ähnliche Systeme bei gleichem Drucke eine Dissoziation erleiden. Dieser Satz kann möglicherweise nützlich sein bei der Berechnung der Entropieänderung zwischen dem Anfangs- und Endzustande chemischer Umsetzungen, wenn man bedenkt, daß die Entropieänderungen desselben Vorganges bei beliebigen Temperaturen durch eine Beziehung verknüpft sind, in welche nur die spezifischen Wärmen der reagierenden Stoffe und der Endprodukte eintreten. *R.*

John Waddell. Reversible Reaktionen [1]). — Von Walker und Hambly [2]) ist gelegentlich einer mathematischen Behandlung der Umwandlung von *Ammoniumcyanat* in *Harnstoff* gezeigt worden, daß leicht der Nachweis dafür erbracht werden kann, daß im Falle einer *umkehrbaren monomolekularen Reaktion* die Form der Differentialgleichung dieselbe ist, wie für eine nur in einem Sinne nahezu vollständig verlaufende Reaktion. Nur der Unterschied ist zu machen, daß an Stelle der Anfangskonzentrationen die Massenverhältnisse im Gleichgewichtszustande einzuführen sind. Anstatt der gewöhnlichen Gleichung $dx/dt = k\,(A - x)$ gilt hier dann $dx/dt = k_0\,(\xi - x)$. Walker und Hambly haben keine Beziehung zwischen den Konstanten k und k_0 aufgestellt. Waddell unternahm es, durch eine mathematische Diskussion der Gleichgewichtsverhältnisse und der zu erfüllenden Grundbedingungen diese Beziehung zu formulieren. Wenn das Verhältnis k_1/k_2 der Konstanten in der vollständigen Differentialgleichung einer umkehrbaren Reaktion $dx/dt = k_1\,(A - x) - k_2 x$ mit a bezeichnet wird, so wird $\frac{1}{t}\,log\,\frac{x\,(1 - \sqrt{a}) - A}{x\,(1 + \sqrt{a}) - A} = const.$ Waddell zieht zur Prüfung die von Walker und Hambly erhaltenen Zahlenwerte heran und findet daraus eine gute Bestätigung seiner Berechnungen. *R.*

A. Pochettino. Die Dissoziation des Stickstofftetroxydes [3]). — Nach der von Kundt angegebenen Methode wurde die *Schallgeschwindigkeit* in gasförmigem *Stickstoffdioxyd* bei verschiedenen Temperaturen gemessen, um daraus den Koeffizienten k des *Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen* zu bestimmen. Die für k erhaltenen Werte wachsen stetig an von 1,167 (bei 4°) bis 1,296 (bei 150°). Eine theoretische Berechnung der k-Werte war möglich, wenn das Gas als ein Gemisch von NO_2 und N_2O_4 angesehen

[1]) J. physic. Chem. 3, 41—45. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 753; JB. f. 1895, S. 1423. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 8, I, 183—188.

und die Dissoziation auf Grund der Natansonschen[1]) Beobachtungen nach der Gibbsschen[2]) Formel ermittelt wurde. Die so als arithmetische Mittel berechneten *k* stimmten mit den experimentell gefundenen gut überein. Hierdurch wird bewiesen, daß man das anomale Verhalten des N_2O_4-Gases durch die allmählich mit der Temperatur eintretende Dissoziation in $2NO_2$ erklären muß und nicht durch Abweichungen von den idealen Gasgesetzen. *R.*

R. Wegscheider. Über die Dissoziation der Gase bei konstantem Druck und bei Überschuß eines der Dissoziationsprodukte[3]). — Da die meisten *chemischen Reaktionen* sich in Wirklichkeit bei (annähernd) *konstantem Druck* vollziehen, hält Wegscheider es für angebracht, auf eine einfache Beziehung aufmerksam zu machen, die bei konstantem Druck und konstanter Temperatur für den *Einfluß des Überschusses eines der Dissoziationsprodukte* bei Gasen gilt, deren Moleküle durch Dissoziation in je zwei einfachere Moleküle zerfallen. Wenn nämlich Druck und Temperatur konstant sind, sinkt der Dissoziationsgrad mit wachsendem Überschusse des einen Dissoziationsproduktes bis zu einem Grenzwerte, der dem Quadrat des Dissoziationsgrades bei Abwesenheit eines Überschusses gleich ist. Bei konstantem, äußerem Druck überwiegt also immer die dissoziationshemmende Wirkung des Überschusses gegenüber der dissoziationsfördernden Herabminderung des Partialdruckes des in Dissoziation begriffenen Gases. Es ist aber bei konstantem Druck nicht möglich, durch Zuführung eines Überschusses eines der Dissoziationsprodukte die Dissoziation auf einen zu vernachlässigenden Betrag herabzudrücken, wenn nicht der Dissoziationsgrad der reinen Verbindung unter gleichen Umständen einen ziemlich kleinen Wert hat. In *Lösungen* gelten natürlich analoge Beziehungen für den Grenzwert der Umsetzung bei unendlich großer Verdünnung. Ein Beispiel hierfür ist die *Hydrolyse von Salzen*, wenn entweder die Basis oder die Säure sehr schwach ist, also als undissoziiert betrachtet werden kann, während das zweite Produkt der Hydrolyse und das Salz selbst als völlig dissoziiert angenommen werden können. Ein weiteres Beispiel ist die *elektrolytische Dissoziation* und zwar auch dann, wenn man die Ionen mit Molekülen des Lösungsmittels verbunden betrachtet, die nicht dissoziierten Moleküle dagegen nicht. Die obige Beziehung läßt sich hier dann folgendermaßen formulieren:

---

[1]) Ann. Phys. 27, 606; JB. f. 1886, S. 233. — [2]) Sill. Am. J. 18, 277. — [3]) Monatsh. Chem. 20, 307—319.

Wenn eine in verdünnter Lösung verlaufende Reaktion mit einer Änderung des osmotischen Druckes verbunden ist, so tritt bei weiterer Verdünnung eine Verschiebung des Gleichgewichtes ein, welche den osmotischen Druck steigert, also im entgegengesetzten Sinne beeinflußt wie die Verdünnung selbst. Da Versuche, welche eine genaue Prüfung der obigen Beziehungen gestatten würden, nicht bekannt waren, zog Wegscheider die von Wurtz[1]) angestellten Messungen über die Dampfdichte des Phosphorpentachlorids bei Gegenwart eines Überschusses von Phosphortrichlorid unter Atmosphärendruck zur Berechnung heran. Die nach den von ihm aufgestellten Gleichungen hieraus berechneten Dissoziationsgrade bei Überschuß von Phosphortrichlorid und ohne solchen bestätigten die theoretisch abgeleiteten Beziehungen in vollem Maße. *R.*

R. Wegscheider. Über die Dissoziation des Chlorwasserstoffmethyläthers[2]). — Angesichts der geringen Zahl von *Gasdissoziationen*, welche bisher zur Prüfung der Gesetze des chemischen Gleichgewichts herangezogen worden sind, verdienen nach Wegscheiders Ansicht die Versuche von Friedel[3]) über die *Dissoziation* des *Chlorwasserstoffmethyläthers* eine eingehendere Würdigung, als ihnen bisher zuteil geworden ist. Wegscheider hat zunächst für sämtliche Versuche die Gleichgewichtskonstante $k_c = c_1 c_2 / c$ ausgerechnet, wo $c_1\, c_2\, c$ die räumlichen Konzentrationen von *Methyläther*, *Chlorwasserstoff* und *Chlorwasserstoffmethyläther*, ausgedrückt in g-Mol., bedeuten. Die Resultate dieser Berechnung sind in graphischen Darstellungen niedergelegt. Da die einzelnen Beobachtungsreihen durch konstante Fehler ersichtlich beeinflußt sind, mußten Mittelwerte zur weiteren Diskussion herausgezogen werden. Aus diesen Mittelwerten ergab sich die Formel:

$$log\ 10^5 . k_c = - \frac{1078{,}061}{T} + 4{,}71704,$$

in welcher T die absolute Temperatur bedeutet. Mit Hilfe dieser Formel wurden die Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtung bei den Friedelschen Versuchen berechnet. Die bekannte Bedeutung des Koeffizienten von $1/T$ in obiger Formel führt unter der Voraussetzung, daß die Wärmetönung der Dissoziation zwischen 20 und 60° als konstant berechnet werden darf, zu der bei konstantem Volumen gültigen thermochemischen Gleichung: $(CH_3)_2O . HCl = (CH_3)_2O + HCl - 5000$ kal. Aus einer eingehenden

[1]) Ber. 3, 573; Compt. rend. 76, 601. — [2]) Monatsh. Chem. 20, 320—335. — [3]) Bull. soc. chim. 24, 160—241.

Diskussion der nach drei verschiedenen Methoden von Friedel ausgeführten Messungen kommt Wegscheider zu dem Schluß, daß die Dissoziation des *Chlorwasserstoffmethyläthers* durch die erste der angeführten Beziehungen befriedigend dargestellt werden kann. Bei niederen Temperaturen (unter 10°) treten jedoch Störungen durch gewisse Fehlerquellen ein (Abweichung von den Gasgesetzen, Adsorption an den Wänden u. s. w.). Von den durch Friedel angewendeten Methoden gibt die *Dampfdichtebestimmung* die besten Resultate; bei den Versuchen durch Mischung von *Chlorwasserstoffgas* mit *Methyläther* dürften die Versuchsfehler von erheblicher Größe sein. Zum Schlusse führt Friedel einige mit Hilfe der obigen Gleichung berechneten *Dissoziationsgrade* des reinen *Chlorwasserstoffmethyläthers* an:

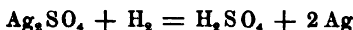
	$t =$	2°	20°	100°
$p =$ 400 mm	$\alpha =$	0,85	0,91	0,99
760 „		0,75	0,85	0,98
1000 „		0,71	0,82	0,97.

Die Zahlen zeigen, daß der *Chlorwasserstoffmethyläther* unter Bedingungen, wo die Abweichungen von den Gasgesetzen keine erhebliche Rolle mehr spielen, schon größtenteils dissoziiert ist. Es wird daher nicht leicht sein, an dieser Reaktion eine sehr genaue Prüfung der Gesetze des chemischen Gleichgewichtes durchzuführen. *R.*

J. Walter. Ist es möglich, Salzlösungen durch die Centrifugalkraft zu konzentrieren oder Gasgemische durch dieselbe zu trennen? [1]). — Da Walter die über diese Fragen bereits vorliegende Literatur nicht bekannt war, führte er eine Reihe diesbezüglicher Versuche aus. Er füllte Röhren, deren Endstücke durch Glashähne abgesperrt werden konnten, mit Chlorbaryumlösung und ließ sie in radialer Lage mit einer Geschwindigkeit von 1200 Touren in der Minute rotieren. Konzentrationsunterschiede konnten nach halbstündigem Rotieren nicht nachgewiesen werden. Ebensowenig war dies der Fall bei Röhren mit Füllung von gesättigten Fuchsin- und Safraninlösungen, die mit 8000 Touren pro Minute oder 138 m/sek. peripherischer Geschwindigkeit rotiert wurden. Auch Füllungen mit Gasen (Bromdampf und Stickstofftetraoxyd) ergaben keine positiven Resultate. *R.*

Albert Colson. Die gegenseitige Ersetzung der Metalle in ihren Verbindungen [2]). — Es wurden Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob die Reaktionen:

[1]) Chemikerzeit. 23, 62. — [2]) Compt. rend. 129, 825—827.


$$Ag_2SO_4 + H_2 = H_2SO_4 + 2\,Ag$$

$$CuSO_4 + H_2 = H_2SO_4 + Cu$$

auch im umgekehrten Sinne verlaufen können und ob mithin ein *heterogenes Gleichgewicht* bei denselben zu erwarten ist. Da reines *Kupfer* und *Silber* bei gewöhnlicher Temperatur die *Schwefelsäure* nicht zersetzen, so war nur die Möglichkeit, daß dies vielleicht bei höheren Temperaturen der Fall sein könnte. Dies wurde indessen durch das Experiment nicht bestätigt. Die Reaktion: $2\,AgCl + 2\,Hg = 2\,HgCl + 2\,Ag + 2$ Kal. verläuft exothermisch, ihre Umkehrung somit endothermisch. Colson konstatierte, daß bei 170° *Calomel und fein verteiltes Silber* miteinander reagieren, und daß sich zahlreiche Quecksilbertröpfchen an den kälteren Teilen des Gefäßes absetzen. Das Calomel selbst geht aber ebenfalls in merklicher Menge in den Dampfraum über, so daß hier streng genommen kein heterogenes Gleichgewicht vorliegt. Wird das Calomel indessen durch das weniger leicht flüchtige Mercurisulfid ersetzt, so stellt sich bei 150 bis 300° ein wahres heterogenes Gleichgewicht ein, das durch die Dampfspannung des Quecksilbers bestimmt ist. Besonders schlagend wird dies dadurch bewiesen, daß die Entbindung von Quecksilber unabhängig ist von der Menge des vorhandenen Schwefelsilbers, wie sich bei Hinzufügung von $^1/_{10}$ g-Mol. Ag_2S zum reagierenden Gemisch zeigte. Da auch das Cadmium ein verhältnismäßig leicht flüchtiges Metall ist, so stand zu erwarten, daß die Umsetzung $CdS + 2\,Cu = Cu_2S + Cd$ ein durch die Dampfspannung des Cadmiums begrenztes heterogenes Gleichgewicht ergibt. Dies ist jedoch nicht der Fall, weil auch der Schwefelcadmiumdampf in der Dampfphase eine Zersetzung erleidet. Ganz analoge Verhältnisse liegen vor, wenn statt des Cadmiumsulfids das Oxyd verwendet wird. *R.*

H. Danneel. Chemisches Gleichgewicht und elektromotorische Kraft[1]. — Danneel beschäftigt sich mit *Verdrängung eines Metalls* aus der *Lösung eines seiner Salze* durch ein zweites Metall, welcher Vorgang eine Reaktion zweiter Ordnung darstellt. Hierauf ist dann ohne weiteres die van 't Hoffsche Energiegleichung anwendbar. Bei dem Vorgange tritt die *Ionisierungstendenz* der beiden Metalle, d. h. ihre Affinität, zu den positiven Elektronen in Wirksamkeit. Durch Aufbau einer den Vorgang wiedergebenden galvanischen Kette kann man die Energie derselben mittels der Nernstschen Formel darstellen als Funktion der Konzentrationen und erhält so eine zweite Energiegleichung

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 293—295.

für die Umsetzung. Aus dem Vergleich der beiden Beziehungen ergibt sich dann, daß die *Lösungstensionen* der beiden Metalle in dem gleichen Verhältnisse stehen wie die Ionenkonzentrationen derselben beim Gleichgewichtszustande einer beliebigen Reaktion, bei der das eine Metall aus der Lösung seiner Salze durch das andere ausgefällt wird. Danneel prüfte die theoretisch aufgestellten Beziehungen an dem Beispiele des Gleichgewichtes zwischen Silber und Wasserstoff in einer Lösung von Jodwasserstoff und fand sie in gutem Einklang mit den Versuchsergebnissen. Eine Folgerung des obigen Satzes ist, daß alle Reaktionen, bei denen zwei Metalle um ein und dasselbe Anion konkurrieren, dann zum Stillstand kommen, wenn der nämliche, den beiden Metallen eigentümliche Gleichgewichtszustand erreicht ist. *R.*

V. Rothmund. Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht [1]. — Die schon von Ritter beobachtete Tatsache, daß die Voltasche *Spannungsreihe der Metalle* mit der Reihe ihrer *Verwandtschaft zum Sauerstoff* oder mit der Reihe übereinstimmt, in welcher die Metalle einander aus ihren Salzen ausfällen, kann auf Grund der neueren Theorien der physikalischen Chemie genauer präzisiert werden. Den Ausgangspunkt hierzu bildet die bekannte van 't Hoffsche Beziehung, durch welche die Gleichgewichtskonstante irgend eines chemischen Vorganges in Zusammenhang gebracht wird mit der elektromotorischen Kraft, die durch diesen Vorgang erzeugt werden kann, und die Formel von Nernst, durch welche sich die elektromotorische Kraft berechnen läßt aus der Konzentration der Lösung und der Lösungstension oder Elektroaffinität des Metalles. Daß diese letztere Größe, welche die Stellung eines Metalles in der Spannungsreihe angibt, auch für das chemische Verhalten desselben maßgebend ist, wird ohne weiteres klar, wenn es sich um elektrochemische Prozesse, wie die Ausfällung eines Metalles durch ein anderes aus seiner Lösung und dergleichen handelt. Dagegen ist es nicht sofort ersichtlich, in welchem Zusammenhange die Lösungstension eines Metalles zu seinem chemischen Verhalten im allgemeinen steht, soweit Vorgänge in Betracht kommen, die nicht rein elektrochemischer Natur sind, oder als solche nicht sofort erkannt werden, wie die Oxydation eines Metalles durch Sauerstoff. Rothmund zeigt nun, daß im wesentlichen Ritters Annahme den Tatsachen entspricht, daß sie jedoch insofern einer Modifikation bedarf, als durch die Lösungstension allein die Affinität eines Metalles zum

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 69—78.

Sauerstoff, d. h. der Dissoziationsdruck des betreffenden Metalloxydes, noch nicht vollständig bestimmt ist, sondern daß noch eine für das Oxyd charakteristische Konstante mit hinzukommt. Es braucht also nicht notwendigerweise die Reihenfolge der Elektroaffinitäten zusammenzufallen mit derjenigen der Affinitäten zum Sauerstoff (oder Chlor u. s. w.), wie Ritter vermutete. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß beide Reihen nicht stark voneinander differieren, da die Unterschiede in den Löslichkeiten der Oxyde klein sind gegen die enormen Unterschiede in den Lösungstensionen. In ähnlicher Weise ist nun auch zu erweisen, daß zwischen der Dissoziationskonstante eines Gases und den Lösungstensionen seiner Komponenten eine Beziehung besteht. In der Tat ist auch ein Zusammenhang zu erkennen zwischen der Dissoziation eines Gases und seiner elektrolytischen Dissoziation in wässeriger Lösung. Die der Lösungstension dort entsprechende Konzentration kann aufgefaßt werden als das Verteilungsverhältnis zwischen einem Gase und dem daraus entstehenden Ion. Somit ist die Dissoziation z. B. des *Jodwasserstoffes* im gasförmigen Zustande berechenbar aus der elektrolytischen Dissoziation des gelösten Jodwasserstoffes, dem Henryschen Teilungskoeffizienten und den Lösungstensionen der Komponenten oder irgend eine der erwähnten vier Größen aus den drei anderen. *R.*

C. A. Lobry de Bruyn. Demonstration der relativen Stärke der Säuren [1]). — Ein mit *Congorotlösung* (1 g in 10000 Vol. Alkohol) präpariertes Papier eignet sich vorzüglich als Indikator. Die Moleküle des *Congorotes (Diphenylenazonaphtolsäure)* sind blau gefärbt, die Anionen, mithin auch die Salzlösungen, dagegen rot. Durch Zusatz von Alkalien geht daher die Färbung vom Blau durch Blaugrün und Violett allmählich in Rot über, der Zusatz von Säuren bringt je nach deren Stärke ein Fortschreiten im umgekehrten Sinne dieser Farbenskala hervor. Man kann so die Zunahme der Stärke in der Reihe der Säuren, z. B. Essigsäure, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, ferner z. B. Bernsteinsäure, Malonsäure, Oxalsäure leicht demonstrieren. Die Methode ist scharf genug, um festzustellen, daß Citronensäure (Affinitätskonstante $k = 0{,}082$) schwächer ist als Weinsäure ($k = 0{,}097$). Wenn man eine unbekannte Säure zwischen Säuren von bekannter Stärke einschließt, kann man ihre Affinitätskonstante annähernd ermitteln. So lag die Stärke der Vinylglycolsäure zwischen der Ameisensäure ($k = 0{,}021$) und der Weinsäure

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 299—301.

($k = 0{,}097$). Aus der Leitfähigkeit wurde die Konstante $k = 0{,}045$ bestimmt. *R.*

J. Billitzer. Über die Affinitätsgrößen gesättigter Fettsäuren [1]). — Billitzer bestimmte die *Affinitätsgrößen gesättigter Fettsäuren* in einer *Reihe von Isomeren*, um den Einfluß, welchen die Gruppierung der Atome im Moleküle auf Stärke und Verhalten der Säure ausübt, zu untersuchen. Recht typische Beispiele für die Isomerie aliphatischer Säuren bieten die *Valeriansäuren*; und da dieselben überdies den Vorzug haben, der Synthese leicht zugänglich zu sein und sich sehr rein darstellen zu lassen, hielt Billitzer es für angezeigt, die Untersuchung mit ihnen zu beginnen. Zur Bestimmung der *Affinitätsgrößen* wählte er die Messung der *Leitfähigkeiten*, weil sie am genauesten ausgeführt werden kann, präzise Zahlen gibt und einen Rückschluß auf die Reinheit der verwendeten Säure ziehen läßt. Zur Kontrolle wurde überdies bei den *Valeriansäuren* die *Inversion des Rohrzuckers* gemessen. Gegenüber der von vornherein wahrscheinlichen Annahme, daß Säuren mit großem spezifischem Volumen wegen der größeren Reibung, die ihre Ionen beim Durchwandern der Flüssigkeit erfahren, dem Strome einen größeren Widerstand entgegensetzen, fand Billitzer, daß dies nur ein verschwindend kleiner Faktor ist, zumal bei Säuren, deren spezifische Volumina einander so nahe stehen wie in den vorliegenden Fällen. Die Annahme, daß ein großes spezifisches Volumen die Leitfähigkeit begünstige, weil die entgegengesetzten Pole damit weiter voneinander abstehen und eine geringere Anziehung zu überwinden ist, gibt auch keine befriedigende Lösung. Aus den gewonnenen Resultaten scheint hervorzugehen, daß die Leitfähigkeit der Säuren in der Reihe der Isomeren durch die Annäherung der Wasserstoffatome zur Carboxylgruppe begünstigt wird. Die geringste Leitfähigkeit weisen die Säuren auf, bei denen das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff trägt, die größte Leitfähigkeit aber Säuren vom Typus der *Isovaleriansäure*, während die normalen Säuren den Isosäuren ziemlich nahestehen und die Mitte zwischen beiden Typen einnehmen. Ob diese Regelmäßigkeit aber eine durchgehende ist, soll erst durch eine neue Messungsreihe entschieden werden. *R.*

S. Arrhenius. Die Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz [2]). — Wenn zu einer schwachen Säure (z. B. *Essig-*

---

[1]) Monatsh. Chem. **20**, 666—678. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **6**, 10—11; Zeitschr. physik. Chem. **31**, 197—229.

säure) das Salz einer starken Säure mit einer starken Basis (z. B. *Natriumchlorid*) hinzugesetzt wird, so ergibt die Messung der Stärke der Säure aus der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen einen wider Erwarten hohen Betrag. Ein Teil dieser Vermehrung der Wasserstoffionen kann angerechnet werden der Umsetzung zwischen *Chlornatrium* und *Essigsäure* zu *Natriumacetat* und *Salzsäure*. Auch die Verminderung der Reibung durch Gegenwart des Salzes erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit um einen gewissen Betrag. In verdünnten Lösungen sind aber beide Wirkungen nur klein und durch Korrektion leicht zu eliminieren. In den von Arrhenius angestellten Versuchen war die Konzentration der *Essigsäure* stets 0,025 normal, nur bei den Versuchen mit Zusatz von *Natriumchlorid* 0,05 normal. Die folgende Tabelle gibt das Verhältnis an, in welchem bei dem betreffenden Salzzusatz die Konzentration der Wasserstoffionen vermehrt wurde:

	0,125 *n*	0,05 *n*	0,025 *n*	0,02 *n*	0,0125 *n*	0,0075 *n*
$NaCl$	1,339	1,211	1,146	—	1,097	—
KCl	1,354	1,205	—	1,135	—	1,083
KNO_3	1,357	1,243	—	1,158	—	1,091
$NaNO_3$	1,358	—	—	1,127	—	—
$KClO_3$	1,324	—	—	1,121	—	—

Die beiden oben erwähnten Korrektionen würden betragen:

bei 0,125 *n* Salzlösung 1,059 und 1,077
„ 0,025 *n* „ 1,038 „ 1,016
„ 0,0125 *n* „ 1,019 „ 1,006

also viel weniger als tatsächlich beobachtet wurde. Aus der mitgeteilten Tabelle geht hervor, daß alle Salze nahezu gleich stark wirken, es ist daher erlaubt, einen gemeinsamen Mittelwert einzusetzen. Werden von demselben die beiden Korrektionen in Abzug gebracht, so bleibt die unerklärte Vermehrung der Dissoziationsgrade übrig bei den Salzzusätzen:

0,125 *n*	0,05 *n*	0,025 *n*	0,02 *n*	0,0125 *n*	0,0075 *n*
1,180	1,132	1,087	1,078	1,038	1,030.

Die Zunahme ist also um so stärker, je größer der Salzzusatz ist, aber demselben nicht proportional. Sie steigt vielmehr langsamer an, als die Salzkonzentration. Auf Grundlage dieser Erscheinung ist vielleicht auch zu erklären, daß die *Salze* bei höheren Konzentrationen noch *anomal* große *Dissoziationsgrade* aufzuweisen haben. Die Dissoziationskonstante ist eben um so größer, je größer der Salzgehalt ist. *R.*

W. D. Bancroft. Das Verdünnungsgesetz[1]. — Da das *Verdünnungsgesetz* in seiner einfachsten, von Ostwald zuerst gegebenen Form für starke Elektrolyte bekanntlich nicht mehr gültig ist, sind schon verschiedene Versuche unternommen, auf empirischem Wege eine Form der *Dissoziationsisotherme* ausfindig zu machen, die auch für starke Elektrolyte ihre Anwendbarkeit behält, so von van 't Hoff, Rudolphi, Storch u. a. Bancroft gibt dem Verdünnungsgesetz die Form $K = \frac{C_1^n}{C_s}$, wo n ein von Fall zu Fall empirisch zu bestimmender Exponent ist. An einer Reihe von Leitfähigkeitsmessungen für Lösungen von KCl, KJ, $NaCl$, $LiCl$, NH_4Cl, KNO_3, $NaNO_3$, $AgNO_3$, HCl, KOH demonstriert er die Brauchbarkeit des vorgeschlagenen Ausdruckes. *R.*

Wilder D. Bancroft. Hydrate in Lösung[2]. — Im Anschluß an den von Nernst aufgestellten Satz, daß die relative Menge eines hydratisierten Stoffes in Wasser unabhängig sei von der Verdünnung, behandelt der Verfasser den Fall der hydratisierten Salze, bei denen durch Verdünnung der Lösung nicht nur eventuell die Hydratisierung, sondern auch der Dissoziationsgrad geändert wird. Unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes wird geschlossen, daß hydratisierte *Elektrolyte* — abweichend von Nernsts Satz — bei der Verdünnung eine Dehydratisierung erfahren. — Ferner zeigt der Verfasser, daß die Anwesenheit eines hydratisierten Elektrolyten in einer Lösung von den Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz nicht Rechenschaft geben kann, und daß umgekehrt die Gültigkeit desselben nichts über den Hydratationsgrad der nicht dissoziierten Substanz aussagt. — Wenn man die Konzentration des Wassers als konstant betrachtet, so bleibt *bei Hydratisation von Ionen* das Verhältnis der Konzentrationen der hydratisierten und der nicht hydratisierten Ionen unverändert, vorausgesetzt, daß keine sekundären elektrolytischen Dissoziationen eintreten. *Kpl.*

H. Euler. Dissoziationsgleichgewicht starker Elektrolyte[3]. — Über das *Dissoziationsgesetz starker Elektrolyte* sind bis jetzt zwei wesentlich voneinander verschiedene Ansichten geäußert worden. Nach der einen, welche besonders in neuester Zeit wiederholt geltend gemacht wurde, wird an der vollständigen Gültigkeit der Gleichung $C_i^2 : C_s = K$ festgehalten (wo C_i die Konzentration des Anions bezw. Kations, C_s die Konzentration der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 188—196. — [2]) J. physic. Chem. 3, 551—554. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 603—612.

nicht dissoziierten Salzmoleküle darstellt). Die Abweichung von Ostwalds *Verdünnungsgesetz* sollen hiernach in der unrichtigen Berechnung der Ionenkonzentration liegen, indem $C_i = \alpha/v$ und ungenauerweise aus den Leitfähigkeitsbestimmungen $\alpha = \lambda_v/\lambda_\infty$ gesetzt wird. Dagegen ist, besonders von Arrhenius, behauptet worden, daß sich aus den Leitfähigkeitsbestimmungen der richtige Wert der Dissoziation ergibt, das Gesetz C_i^2/C_s aber für das Gleichgewicht zwischen Ionen und neutralen Molekülen nicht gültig ist. Euler diskutiert nun zuerst die Gültigkeit des Gesetzes $\alpha = \lambda_v/\lambda_\infty$. Gegen dieselbe ist besonders von Jahn[1]) der Einwand erhoben worden, daß als Voraussetzung hier anzunehmen sei, daß die Ionen sich nicht elektrostatisch beeinflussen, also sehr weit voneinander entfernt seien. Euler weist aber darauf hin, daß eine Änderung in der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen mit der Konzentration nur eintreten kann, wenn entweder die Zähigkeit des Mediums vom Salzgehalte abhängig ist oder die sich reibende Oberfläche der Ionen sich ändert, etwa durch Änderung der Konstitution derselben. Die Korrektion wegen der veränderlichen Zähigkeit der Lösungen ist indessen schon von Abegg[2]) berechnet worden und so klein gefunden, daß sie die gesamte Abweichung nicht zu erklären vermag. Auch die Annahme einer fortschreitenden Hydratation der Ionen und dadurch bedingte Vermehrung der Reibung in verdünnten Lösungen reicht zur Erklärung hier nicht aus, weil die aktive Masse des Wassers nahezu konstant ist und die Hydratation daher schon in konzentrierter Lösung ihren höchsten möglichen Grad erreicht haben muß. In welcher Weise etwa eine Elektrostriktion des Mediums mitwirkt, wird noch durch Versuche zu entscheiden sein. Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes steht außer Zweifel. Es bleibt nur die Frage, ob sich andere Wirkungen über dasselbe superponieren. Arrhenius wies zuerst darauf hin, daß bei der Anwesenheit größerer Mengen von Ionen die Abweichung von der Proportionalität zwischen Konzentration und osmotischem Druck besonders stark sei. Einige von Euler in diesem Sinne ausgeführte Rechnungen ergaben jedoch ebenfalls kein befriedigendes Resultat. Auch die Annahme, daß etwa die Polymerisation des Lösungsmittels durch den Salzzusatz geändert werde, stand mit den von Euler ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen nicht im Einklange. Es bleibt dann noch die Hypothese übrig, daß die Ionen durch ihre elektrostatischen Ladungen direkt aufeinander wirken. Der osmotische Druck

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 355. — [2]) Daselbst 11, 248.

würde hiernach mit steigendem Salzgehalt mehr und mehr unter denjenigen sinken, welcher dieser Konzentration der Moleküle entspricht. Ist infolgedessen das dem Massenwirkungsgesetz entsprechende Dissoziationsgleichgewicht eingetreten, so würden sich, wie das Experiment ergibt, mehr Ionen in Lösung befinden, als das Ostwaldsche Gesetz verlangt. Die Form, welche das Verdünnungsgesetz dann annehmen müßte, steht aber mit den Versuchsdaten nicht im Einklange. Euler glaubt deswegen, daß die Annahme der Änderung der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels durch den Salzgehalt die wahrscheinlichste Deutung der besprochenen Abweichungen sei. *R.*

P. Th. Muller. Über das Verdünnungsgesetz von Elektrolyten [1]). — Ist das elektrische Leitvermögen eines binären Elektrolyten, von dem 1 Grammmolekül in v Litern gelöst ist, μ_v, so hängt $\delta_v = \mu_\infty - \mu_v$ nach älteren Untersuchungen von Ostwald, Bredig und Kohlrausch nur von v ab. Aus Kohlrauschs Tabellen des Leitvermögens von Elektrolyten für 18° konnte der Verfasser nun konstatieren, daß $\delta_v : \delta_{2v} = 4:3$; demnach läßt sich ableiten $\delta = A(^3/_4)^n$, wo A eine Konstante und n durch die Beziehung $v = 2^n$ gegeben ist. A berechnete der Verfasser für 18° zu 52,72, wodurch der obige Ausdruck nach gehöriger Umformung in $\delta = 52{,}72 \, . \, v^{-(0{,}41504)}$ übergeht. Das Leitvermögen eines binären Elektrolyten ist demnach bei 18° $\mu_v = \mu_\infty - 52{,}72 \, . \, v^{-(0{,}41504)}$. Für 25° gilt die analoge Formel $\mu_v = \mu_\infty - 62{,}152 \, . \, v^{-(0{,}41504)}$. Umgekehrt läßt sich dann μ_∞ aus μ_v berechnen, vorausgesetzt, daß $v > 30$ ist. *Kpl.*

G. Bredig. Über amphotere Elektrolyte und innere Salze. [Nach Versuchen von Winkelblech] [2]). — Als *amphotere Elektrolyte* bezeichnet Bredig solche Stoffe, die, in Wasser aufgelöst, sowohl als Säuren wie als Basen auftreten können, d. h. also H- und OH-Ionen abzuspalten vermögen. Dieses Verhalten, das auch als *elektrolytische Tautomerie* bezeichnet werden könnte, zeigen z. B. das von Hantzsch beschriebene *Diazoniumhydrat*, $C_6H_5N_2OH$, die *Oxime*, *Aluminiumhydroxyd*, *Zinkhydroxyd*, *arsenige Säure* und *Bleihydroxyd*. Das letztere dissoziiert sich als Basis z. B. nach dem Schema $Pb(OH)_2 = Pb^{\cdot\cdot} + 2\,OH'$, als Säure nach dem Schema $Pb(OH)_2 = PbO_2'' + 2\,H^{\cdot}$ oder auch einbasisch $Pb(OH)_2 = PbO.OH' + H^{\cdot}$. In der physiologischen Chemie scheinen derartige Stoffe ein wichtige Rolle zu spielen, denn es gehören zu ihnen: *Eiweiß*, *Glycocoll*, *Leucin*, *Taurin*, ferner auch *Methylorange*,

[1]) Compt. rend. 128, 505—507. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 33—37.

Congorot u. s. w. Das *Glycocoll* z. B. zerfällt als Säure nach dem Schema $HO.H_3N.CH_2.COO' + H^{\cdot}$. Hier gilt dann die Ostwaldsche *Dissoziationsgleichung* in der Form: $C_{Anion}.C_H : C_{undiss.} = K_s$. Für die basische Dissoziation, die nach dem Schema erfolgt: $HOOC.CH_2.NH_3^{\cdot} + OH'$ gilt die Dissoziationsgleichung: $C_{Kation}.C_{OH} : C_{undiss.} = K_b$. Nehmen wir die Arrheniussche Dissoziationsisotherme des *Wassers* hinzu: $C_H.C_{OH} = K_w = (1,14 .10^{-7})^2$, so erhalten wir durch Kombination der drei Formeln:

$$C_{Anion}.C_{Kation} : C_{undiss.} = \frac{K_s + K_b}{K_w}$$

als *Isotherme* für die *Dissoziation amphoterer Elektrolyte.* Haben die Stoffe (wie z. B. die *Amidosäuren*) gleichzeitig basische und saure Gruppen, so tritt noch eine von Bredig aufgefundene Reaktion ein, die Bildung eines gleichzeitig positiven und negativen *Zwitterions*, das identisch ist mit den *inneren Salzen* oder *Anhydriden*, und beim *Glycocoll* z. B. die Form hat: $^{\cdot}H_3N.CH_2.COO'$. Die Untersuchungen am *Glycocoll*, *Sarcosin* und *Betain* ergaben übrigens, daß die Stoffe, welche die stärksten basischen Eigenschaften besitzen, auch als die stärksten Säuren auftreten. *R.*

H. Ley. Studien über die hydrolytische Dissoziation der Salzlösungen [1]. — Nach einer historischen Einleitung gibt Ley einen Überblick über die zur Erklärung *der Hydrolyse von Salzlösungen* aufgestellten Theorien und über die zum experimentellen Nachweis gegebenen Methoden. Aus einer großen Reihe eigener Messungen zieht Ley dann folgende Resultate: Die Methode der *Zuckerinversion* bei höherer Temperatur ist zur Bestimmung der Hydrolyse verdünnter Metallsalzlösungen geeignet. Die von Trevor angegebene Konstante (17,9) ist sicher zu groß. Ley findet in Übereinstimmung mit Smith (16,0) den Wert 16,8. Der Einfluß der Temperatur ist auch oberhalb 40° durch die Formel von van 't Hoff und Arrhenius zu berechnen. Für *Aluminiumchlorid* und *Berylliumchlorid* sind die von Arrhenius aufgestellten Gesetze der Hydrolyse in erster Annäherung erfüllt. Auf Grund der Konstanten der Hydrolyse der Salze kann eine Schätzung der *Basizität der Metallhydroxyde* gegründet werden. Das *Berylliumhydrat* wäre danach 11 mal stärker als das *Aluminiumhydroxyd.* Die nach der *Methylacetatmethode* bei 100° erhaltenen Zahlen der prozentischen Hydrolyse sind von derselben Größenordnung wie die nach der Inversionsmethode gefundenen. Nach der letzteren Methode wurden folgende spezielle Beziehungen ermittelt: Die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 193—257.

Lithiumsalze sind nicht stärker hydrolysiert als die Salze der anderen Alkalimetalle. Die invertierende Wirkung der *Kupfersalze* ist nur gering. *Berylliumsalze* sind ziemlich stark hydrolytisch gespalten, die Salze des *Magnesiums* und *Zinks* dagegen sind von echten Neutralsalzen wenig verschieden, obwohl bei beiden auffällige Neigung zur Bildung basischer Salze vorhanden ist. Die *Quecksilber-Sauerstoffsalze* sind hinsichtlich des hydrolytischen Zerfalles von den ihnen sonst in mehreren Punkten sehr ähnlichen *Cadmiumsalzen* total verschieden, indem sie stark, jene aber nur schwach zerfallen sind. *Aluminiumsalze* sind stärker hydrolysiert als *Berylliumsalze*, diese stärker als *Bleisalze*. Die „Inversionskonstante“ des *Bleichlorids* nimmt mit der Zeit beträchtlich zu. Die *Bestimmung der Leitfähigkeit* derjenigen hydrolysierten Metallsalze, welche aus einer schwachen Basis und einer starken Säure gebildet sind, kann zu einer angenäherten Schätzung des Grades der Hydrolyse benutzt werden. Verwickeltere Verhältnisse finden sich indessen bei den Leitfähigkeitswerten der *Metallacetate*. Da die *Dissoziation des Wassers* mit steigender Temperatur nicht unbeträchtlich zunimmt, wird im allgemeinen auch die Temperatur auf den Zustand eines hydrolytisch gespaltenen Salzes von Einfluß sein. Das Experiment ergab z. B. beim *Aluminiumchlorid*, daß dieser Einfluß ein sehr beträchtlicher ist. *R.*

L. Kahlenberg, D. J. Davis und R. E. Fowler. Inversion des Rohrzuckers durch Salze[1]). — Die Hydrolyse der Salze wurde durch Messung ihres katalytischen Einflusses auf die Zuckerinversion bei 55,5° gemessen. Da die Messung der Inversion durch die Drehung nicht immer wegen der Färbung der Lösungen durchzuführen war, wurde der Gefrierpunkt der Lösungen gemessen; dieser sinkt infolge der Inversion, weil aus einem Molekül Rohrzucker die beiden Moleküle Trauben- und Fruchtzucker entstehen. Wo ein Vergleich der beiden Methoden möglich war, erwies sich die Gefrierpunktsmethode als zuverlässig. Untersucht wurden: Kalialaun, Kaliumsulfat, Aluminiumsulfat, Mangansulfat, Manganchlorür, Zinksulfat, Cadmiumsulfat, Cadmiumchlorid, Nickelsulfat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Quecksilberchlorid, Eisenkalialaun, Eisenammoniakalaun, Ammoniumsulfat und Chlorammonium. Im allgemeinen ist die Hydrolyse durch Salze um so stärker, je edler das Metall ist; sie ändert sich also mit der Stellung in der Spannungsreihe. Für Nitrate ist die Reihenfolge nach Walker und Aston[2]) vom schwächer zum stärker hydrolysierten Salz Cd,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1—23. — [2]) JB. f. 1895, S. 375.

Zn, Pb, Al, nach Long[1]) für Sulfate Mn, Zn, Al, für Chloride Mn, Fe, Pb, Cd. Nach den Untersuchungen des Verfassers ist die Reihe für Sulfate (Mn, Zn, Cd ohne Inversionsvermögen) Ni, Cu, Al, für Chloride Mn, Cd, Cu, Hg, Al. Nur Aluminium nimmt eine andere Stellung ein als in der elektrochemischen Spannungsreihe. Cadmium steht bei diesen Versuchen an der erwarteten Stelle, bei denen von Walker und Aston und von Long nicht. Es scheint sich die Hydrolyse der Cadmiumsalze sehr stark mit der Temperatur zu ändern. *Bdl.*

Gustav Platner. Die hydrolytische Dissoziation und die Thermochemie[2]). — Die Bildungswärmen, Neutralisationswärmen und Lösungswärmen von Salzen werden dazu benutzt, um die Theorie der hydrolytischen Dissoziation gelöster Körper an Stelle der Theorie der elektrolytischen Dissoziation zu setzen. Die Bildungswärme wässeriger Nitrate ist die Summe der Bildungswärmen der Hydroxyde und der Neutralisationswärmen. In anderen Fällen ist noch die Differenz der Bildungswärme der Säure und der Zersetzungswärme des Wassers zu addieren. Der Unterschied der Bildungswärmen von zwei Salzen mit gleicher Base, aber verschiedenen Säuren in wässeriger Lösung ist, unter Berücksichtigung der Neutralisationswärmen, gleich den Bildungswärmen der Säuren. Nach dem Verfasser ist die geordnete Zusammenfassung der thermochemischen Zahlen „ein einziger großer Beweis für die hydrolytische Dissoziation“. *Hz.*

G. Platner. Neutralisation, Lösung und Elektrolyse[3]). — Platner ist der Meinung, daß der beim Neutralisationsvorgang starker Basen durch starke Säuren gefundene konstante Wert von 13,7 Kalorien nicht die Bedeutung haben kann, daß sich die H-Atome der Säuren mit dem Hydroxyl der Basen völlig zu Wasser vereinigen, sondern er bezeichnet nur eine verhältnismäßig lose Bindung von Säure und Hydroxyd. Platner will die *Theorie der elektrolytischen Dissoziation* durch die *Hydrattheorie* ersetzen, und weist aus diesem Grunde zunächst nach, daß Salze Wasser addieren können, was wohl als unbestreitbar gelten darf. Die Salzlösungen sind nach seiner Ansicht durchweg in Lösung vollständig hydrolytisch zerfallen. Sogar bei der Auflösung von Metallen in Säuren soll erst das betreffende Hydroxyd entstehen. Er kommt durch eine Reihe ähnlicher Betrachtungen dann zu dem Schluß, daß die Äußerungen der lebendigen Kraft den Anschein

[1]) JB. f. 1872, S. 1011. — [2]) Elektrochem. Zeitschr. 5, 229—232; Ref. Chem. Centr. 70, I, 587. — [3]) Elektrochem. Zeitschr. 5, 199—205.

erwecken können, als ob die Anzahl völlig freier Moleküle vermehrt wäre. „Dadurch werden sämtliche guten Errungenschaften der Theorie der elektrolytischen Dissoziation gerettet, während andererseits weite Gebiete, wo sie infolge ihrer Exklusivität scheitern mußte, dem Verständnis und der Erklärung erschlossen werden.“ *R.*

A. A. Noyes und E. S. Chapin. Einfluß zweiioniger Elektrolyten auf die Löslichkeit dreiioniger Elektrolyten mit ungleichen Ionen [1]). — Die *Theorie* der hier vorliegenden Erscheinungen der *Löslichkeitsvermehrung eines Elektrolyten* durch einen anderen mit ungleichen Ionen ist von Noyes [2]) gegeben, und von Noyes und Chapin [3]), sowie Noyes und Schwarz [4]) experimentell bestätigt worden, soweit es sich nur um zweiionige Elektrolyten handelte. In dieser Abhandlung soll die Theorie auch auf *dreiionige Elektrolyten* ausgedehnt werden. Als Speziallfall für die experimentelle Untersuchung wählten Noyes und Chapin die Beeinflussung der Löslichkeit des *Calciumhydroxydes* durch Zusätze von *Ammoniumchlorid.* Das Calciumhydroxyd wurde rein dargestellt durch Ausfällen von Calciumchlorid mit Ammoniumcarbonat und Ausglühen. Das Ammoniumchlorid wurde durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. Da alle Versuche gegen den Einfluß der Kohlensäureabsorption aus der Luft geschützt werden mußten, wurden sie in einem Exsiccator neben festem Kaliumhydroxyd angestellt. Die Löslichkeit des Calciumhydroxydes wurde durch Titration mit Schwefelsäure und Methylorange ermittelt. Die Löslichkeiten betrugen in Millimolekülen bei 25°:

Konz. d. NH_4Cl	$Ca(OH)_2$ beobachtet	$Ca(OH)_2$ berechnet
0	20,22	—
21,76	29,08	28,09
43,52	39,23	38,6
87,03	59,68	58,8

Die Berechnung wurde auf Grundlage der von Noyes aufgestellten Formeln ausgeführt. Die *molekulare Leitfähigkeit* einer gesättigten 0,02022 fach normalen Lösung von $Ca(OH)_2$ fanden Noyes und Chapin zu 400,7 bei 25°. Wird die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zu 496 angenommen, so berechnet sich der Dissoziationsgrad zu 0,808. *R.*

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 511—516. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 267; JB. f. 1898, S. 232. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 751; JB. f. 1898, S. 233. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 742; JB. f. 1898, S. 232.

Reaktionsgeschwindigkeiten.

G. Bodländer. Über langsame Verbrennung. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Felix B. Ahrens. Bd. III, Heft 11/12, S. 385—488. Stuttgart 1899. Ferdinand Enke. Preis 2 Mk. — Zur Charakterisierung des Inhaltes der Monographie seien hier nur die Kapitel-Überschriften angeführt: Freiwillige und erzwungene Oxydationen. *Verbrennungen bei hoher Temperatur:* Einfluß der Temperatur auf die Oxydationsgeschwindigkeit, Einfluß fremder Stoffe, Einfluß des Wassers, Einfluß des Mischungsverhältnisses und Druckes der an der Oxydation beteiligten Gase, Einfluß der Bewegung, Produkte der Verbrennung, abnorme Grenzen der Oxydation. *Die Oxydation durch freien Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur:* Autoxydation, Oxydationsgeschwindigkeit, Einfluß des Lichtes, Einfluß fremder Beimengungen, Theorie der Oxydationsgeschwindigkeit, Geschwindigkeit der Wasserbildung, Wasserstoff - Sauerstoffkette, Oxydationsgeschwindigkeit von Phosphor, Schwefel und Acetaldehyd. *Langsame Verbrennung durch Oxydationsmittel:* Abspaltung freier Sauerstoffatome, Sauerstoffentwickelung aus Oxydationsmitteln, Zersetzung von Übermangansäure, Oxydationsgeschwindigkeit, Abspaltung von Wasserstoffatomen aus Reduktionsmitteln. *Langsame Verbrennung bei Gegenwart von Katalysatoren:* Organische Fermente, Metalle als Katalysatoren, Status nascens, Aktivierung des Sauerstoffs durch Metalle, Metallsalze als Katalysatoren, Mechanismus der katalytischen Wirkung, katalytische Wirkung und chemisches Gleichgewicht. *Aktivierung des Sauerstoffs bei der Autoxydation:* Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, Sauerstoffmodifikationen. Konstitution des Wasserstoffsuperoxyds, Holoxyde, Superoxyde, Überschwefelsäure, Bildung anderer Superoxyde (Benzaldehydsuperoxyd), Autoxydation der Metalle, von Natriumsulfit, von Phosphor, Bildung von Ozon. *Aktivierung des Sauerstoffs durch Wechsel des Mediums:* Weldonprozeß. *Oxydationen im Organismus:* Entstehung von Superoxyden, Fermentwirkung, Umwandlung der chemischen Energie in mechanische Arbeit, Ausbeute an Arbeit bei Oxydationsprozessen innerhalb des Organismus. *Bdl.*

Max Bodenstein. Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. I. Reaktionsgeschwindigkeit und „falsche Gleichgewichte“[1]). — Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit im Gaszustande sind des-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 147—158.

wegen nur selten ausgeführt worden, weil stets nicht auszuschließende Nebenreaktionen Störungen veranlassen und geringe Verunreinigungen große Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben. Dennoch besitzen die Untersuchungen bei Gasreaktionen gerade ein besonderes Interesse, weil sich bei diesen die Temperatur in viel stärkerem Grade variieren läßt, als bei den Reaktionen im flüssigen Aggregatszustande. Eine besondere Bedeutung nehmen die sogenannten „falschen Gleichgewichte“ bei Gasreaktionen in Anspruch, bei denen ein Stillstand der Reaktion eintritt, ohne daß diese Begrenzung durch eine entgegengesetzte Reaktion hervorgerufen wurde. Diese besonders von französischer Seite beschriebenen „falschen Gleichgewichte“ bedürfen dringend der Nachprüfung, über die später berichtet werden soll. *Hz.*

Max Bodenstein. Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. II. Einfluß der Temperatur auf Bildung und Zersetzung von Jodwasserstoff[1]. — Das Temperaturintervall, über welches sich die Versuchsreihe erstreckte, lag zwischen 283 und 508°. Der Zusammenhang zwischen Gleichgewicht und Temperatur ist nach van 't Hoff:

$$\frac{d\,ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2}.$$

Für die Umsetzung $H_2 + J_2 = 2HJ + q$ (q ist die Wärmetönung der Reaktion) ergibt die Integration der Gleichung $ln k = q/RT + Konst.$ Da sich q mit der Temperatur entsprechend einer Gleichung $q = A + BT + CT^2$ ändert, so erhält man schließlich

$$ln k = \frac{A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{B}{R} ln T + \frac{C}{R} T + Konst.$$

Ähnliche Gleichungen ergeben sich auch für die Konstanten der Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs: $ln k_1 = - a/T + b\,ln T + cT + Konst.$ (Zersetzung); $ln k_2 = - a_1/T + b_1 ln T + c_1 T + Konst.$ (Bildung). Sowohl die Gleichgewichte als auch die Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeiten wurden bestimmt und als allgemeines Resultat ergab sich, daß die Beziehungen zwischen dem Temperaturverlauf des Gleichgewichtes und den Geschwindigkeitskonstanten der beiden inversen Reaktionen derart sind, wie sie die Theorie voraussieht. Zum Schluß werden die berechneten Wärmetönungen mit den gefundenen Messungen von Thomsen und Fabre ver-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 295—315.

glichen; die Differenzen sind in Anbetracht der großen Fehlerquellen erträglich. *Hz.*

Max Bodenstein. Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. III. Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen[1]). — Die Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen ist von Pélabon untersucht worden und hat zu einem „falschen Gleichgewichte" geführt, gehört also zu den Reaktionen, die der Verfasser im ersten Teile seiner Arbeit einer Nachprüfung für bedürftig erklärt hat. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelwasserstoffbildung entspricht der Gleichung $dx/dt = k c_{H_2}^m . c_S^n$. Wird mit einem Überschuß flüssigen Schwefels gearbeitet, so wird der verbrauchte Schwefeldampf stets durch Verdampfung aus der flüssigen Phase ersetzt, seine Menge ist also konstant, und die Reaktionsgleichung geht in die Form $dx/dt = k c_{H_2}^m$ über. Unter der einfachsten Annahme, daß $m = 1$ ist, liefert die Integration die bekannte Gleichung

$$\frac{1}{t} ln \frac{c}{c - x} = k.$$

Die Versuche ergeben die Richtigkeit der angegebenen Gleichung des Massenwirkungsgesetzes, und damit ist erwiesen, daß die von Pélabon gegebenen Zahlen willkürlich herausgegriffene Punkte einer im Gange befindlichen Reaktion sind, und daß nichts für das Vorhandensein eines „falschen Gleichgewichtes" spricht. — Wesentlich komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Vereinigung von Wasserdampf mit beschränkten Schwefelmengen. Die Fähigkeit des Schwefels, vielatomige Molekeln zu bilden, läßt Komplikationen voraussehen. Dennoch zeigt sich mit recht geringen Abweichungen, daß in diesem Falle eine Gleichung von der Form

$$\frac{dx}{dt} = kv(a - x)\left(B - \frac{x}{8}\right)^{1/8}$$

den Reaktionsbedingungen entspricht. *Hz.*

Max Bodenstein. Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. IV. Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff[2]). — Die Bildung des Selenwasserstoffs soll ebenso wie die des Schwefelwasserstoffs zu einem „falschen Gleichgewicht" führen. Bei der Nachprüfung ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß es sich hier um einen umkehrbaren Vorgang handelt und der Reaktion $H_2 + Se \rightleftarrows H_2Se$ die Gleichung $dx/dt k C_{H_2} - k_1 C_{H_2Se} = k(a - x) - k_1 x$ entspricht, wobei a die anfängliche Wasserstoffkonzentration aus-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 315—333. — [2]) Daselbst, S. 429—448.

drückt. Die durch Integration erhaltenen Formeln lassen sich experimentell prüfen und ergeben die Richtigkeit der Theorie. Allerdings ist die Übereinstimmung nur eine mäßige, was auf Versuchsfehler zurückzuführen ist. Die Selenoberflächen wirken nämlich katalytisch auf die Reaktion ein, und da es unmöglich ist, diese Oberflächen stets gleich zu machen, so sind gewisse Verschiedenheiten unvermeidlich. Die wahren Gleichgewichtszustände wurden unterhalb und oberhalb 320° erreicht, doch waren dazu unterhalb 320° bis 62 Tage notwendig. Die Beobachtung der „falschen Gleichgewichte“ ist also nur Folge ungenügender Versuchsdauer gewesen. *Hz.*

Max Bodenstein. Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. V. Allmähliche Vereinigung von Knallgas[1]. — Nach Hélier soll auch die Knallgasbildung zu einem „falschen Gleichgewichte“ führen; da die „falschen Gleichgewichte“ bei der Bildung des Schwefel- und Selenwasserstoffs aus den Elementen als Versuchsfehler nachgewiesen werden konnten, so wurde auch die Knallgasbildung genau nachgeprüft. Als Resultat ergab sich, daß der Verfasser trotz ganz analoger Versuchsanordnung Héliers Ergebnisse nicht bestätigen konnte, ohne daß ein Grund für diese Nichtbestätigung ersichtlich wäre. Im Gegenteil verlief die Bildung von Wasser aus den Elementen bis zum Aufbrauch der reagierenden Stoffe, und zwar, abgesehen von einigen Unregelmäßigkeiten, entsprechend der Gleichung einer trimolekularen Reaktion. Es konnte weiterhin nachgewiesen werden, daß die Knallgasvereinigung bis etwa 600° ausschließlich an den Gefäßwänden vor sich geht, mithin eine katalytische Reaktion ist. Beim Übergange der ruhigen Vereinigung zur stürmischen Verbrennung und zur Explosion konnten die van 't Hoffschen Sätze zur Erklärung des Zustandekommens von Explosionen quantitativ durch den Versuch bestätigt werden. *Hz.*

Max Bodenstein. Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. VI. Methoden zur Erzielung konstanter Temperaturen zwischen 100 bis 700°. VII. Zusammenfassung und Schluß[2]. — Zur Erzielung hoher Temperaturen kommen erstens konstant siedende Flüssigkeiten in Frage (Schwefelphosphor, Schwefel, Quecksilber und Diphenylamin) und zweitens Thermostaten, die mit hoch erhitzbaren Flüssigkeiten erfüllt sind. Als Thermostatenflüssigkeiten werden für Temperaturen von 100 bis 340° Paraffin, von 320 bis 800° flüssiges Blei empfohlen. Ein zwischen 270 bis

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **29**, 665—699. — [2]) Daselbst **30**, 113—139.

340° benutzbares Thermostatenbad liefert eine Zinn-Bleilegierung. — Als Zusammenfassung gibt der Verfasser an, daß der Temperaturverlauf aller bisher untersuchten Reaktionen zu dem Schluß nötigt, daß nur beim absoluten Nullpunkte ein völliger Stillstand einer Reaktion eintritt. Die unter dieser Voraussetzung von van 't Hoff abgeleitete Beziehung zwischen Änderungen der Temperatur und der Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten konnte geprüft und bestätigt werden. Die von Pélabon und Hélier gemachten Beobachtungen der „falschen Gleichgewichte" beruhen auf Beobachtungsfehlern. Die im van 't Hoffschen Laboratorium gemachten Erfahrungen bei der Oxydation des Phosphors und Phosphorwasserstoffs, welche Ähnlichkeiten mit den „falschen Gleichgewichten" zeigen, wird man in anderer Weise zu deuten haben, da diese Vorgänge viel zu kompliziert sind, als daß ihr Mechanismus bereits hinreichend aufgeklärt wäre. *Hz.*

Max Bodenstein. Die „falschen Gleichgewichte". Antwort an Herrn P. Duhem [1]). — Gegen einen Angriff von Duhem wird betont, daß die Versuche des Verfassers sich nicht gegen die mathematische Theorie Duhems, sondern nur gegen die ihr zu Grunde liegenden experimentellen Versuche Pélabons gerichtet haben. — Einige Einwände gegen seine Versuche weist der Verfasser als belanglos zurück. *Hz.*

Meyer Wildermann. Über die Geschwindigkeit der Reaktion vor vollständigem Gleichgewichte und vor dem Übergangspunkte. Der wahre Sinn des Gesetzes des chemischen Gleichgewichtes heterogener Systeme. Das Gesetz der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen u. s. w. [2]). — Für die Kristallisationsgeschwindigkeit überkühlter und übersättigter Flüssigkeiten und Lösungen, sowie die Geschwindigkeit des Schmelzens wird eine Differentialgleichung von der Formel $dt\; dz = k'(t_0 - t)(t - t_{00} + K)$ abgeleitet, wo z die Zeit, t die Temperatur des Systems bei der Zeit z, t_0 die Temperatur des Eintritts des Gleichgewichtes, t_{00} die Temperatur des Beginns der Reaktion und K eine Instabilitätskonstante vorstellen. Unter oder über dem vollständigen Gleichgewichte und dem Übergangspunkte findet stets nur eine der beiden reversiblen Reaktionen statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nicht durch die totalen Konzentrationen und die Berührungsfläche, sondern durch die Entfernung vom Punkte des Gleich-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **30**, 567—569. — [2]) Daselbst, S. 341—382 u. Chem. News **80**, 31—32.

gewichtes und die Berührungsfläche bestimmt. Wenn die Entfernung gleich Null wird, kann keine Reaktion mehr stattfinden, und das vollständige Gleichgewicht, sowie der Übergangspunkt sind statisch, nicht dynamisch. Die chemische Wechselwirkung ist auf homogene Systeme beschränkt, wo infolge der freien Beweglichkeit aller Molekeln die zwei entgegengesetzten Reaktionen, durch das Massenwirkungsgesetz reguliert, gleichzeitig verlaufen. Die Wechselwirkung verschiedener Teile eines heterogenen Systems beruht auf der Transportation desselben Stoffes in die verschiedenen Teile, die der anfangs gegebenen Gleichung folgt. *Hz.*

Rud. Wegscheider. Zur Kinetik der Reaktionen mit Nebenwirkungen[1]). — Der Reaktionsverlauf von Reaktionen mit Nebenwirkungen wird im allgemeinen durch ein System von so vielen Differentialgleichungen dargestellt, als Reaktionen nebeneinander verlaufen. Befinden sich unter m Reaktionen n, bei denen die reagierenden Körper in gleichen Mengenverhältnissen verbraucht werden, so können die m Differentialgleichungen auf $m-(n-1)$ Gleichungen zurückgeführt werden. Werden die Geschwindigkeiten zweier Reaktionen, mit Ausnahme der konstanten Faktoren, aus irgend welchen Gründen identisch, so ist das Mengenverhältnis der bei diesen Reaktionen gebildeten Körper von der Zeit unabhängig. *Hz.*

A. von Hemptinne und A. Beckaert. Über Reaktionsgeschwindigkeiten[2]). — Bereits referiert nach Bull. Acad. Roy. Belgique [3] **36**, 399; JB. f. 1898, S. 236. *Hz.*

E. Cohen. Über elektrische Reaktionsgeschwindigkeit[3]). — Die elektromotorische Kraft des Elementes Zink | $ZnSO_4 . 6H_2O$ | $ZnSO_4 . 7H_2O$ | Zink ist nach Jaeger bei — 5° 16,2 Millivolt und bei dem Umwandlungspunkte 39° Null. Aus den Leitfähigkeiten von Lösungen, die mit den beiden im Element benutzten Zinksulfaten gesättigt waren, und den elektromotorischen Kräften läßt sich die Stromstärke berechnen, die der Reaktionsgeschwindigkeit im Element entspricht. Diese steigt von 39°, wo sie Null ist, mit abnehmender Temperatur und zeigt bei 9° ein Maximum. Die Kurve verhält sich also ebenso, wie viele Kurven von Kristallisationsgeschwindigkeiten. *Hz.*

Alexandre de Hemptinne. Über Reaktionsgeschwindigkeiten[4]). — Um den Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit genauer kennen zu lernen, wurden einige Ver-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **30**, 593—600. — [2]) Daselbst **28**, 225—240. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **6**, 85—87. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **31**, 35—41.

suche über die Verseifung von Methylacetat in Aceton und Glycerin angestellt. Das Glycerin beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit viel mehr als das Aceton, vielleicht deshalb, weil das Glycerin die Essigsäure mehr oder weniger fest bindet. Die Wirkung des Mediums ist in dem Sinne katalytisch, daß dasselbe nicht chemisch an der Reaktion teilnimmt. *Hz.*

Ernst Cohen. Über die Inversionsgeschwindigkeit in Alkohol-Wassergemischen [1]). — Der Einfluß, welchen ein Zusatz von Alkohol auf die Inversionsgeschwindigkeit wässeriger Rohrzuckerlösungen ausübt, ist für verdünntere Säurelösungen konstant. Sowohl in wässeriger, wie in alkoholisch-wässeriger Lösung ist bei hoher Verdünnung die Spaltung der Salzsäure eine vollständige. Wo die Inversion in Wasser und Wasser-Alkoholgemisch nicht mit gleicher Geschwindigkeit verläuft, muß dies auf den Einfluß des Mediums zurückgeführt werden. Wodurch dieser Einfluß des Mediums in letzter Instanz bedingt ist, ist unbekannt. *Hz.*

Heinrich Goldschmidt. Die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Nach Versuchen von Anton Messerschmitt [2]). — Zur Untersuchung gelangten solche heterogenen Systeme, bei denen es sich um die Verteilung reagierender Stoffe zwischen Wasser und einem anderen Lösungsmittel handelte. Tritt das Verteilungsgleichgewicht genügend schnell ein, so wird es mittels des Verteilungssatzes möglich, die Geschwindigkeit der Reaktion im heterogenen Systeme zu messen. Die Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes müssen für diesen Fall insofern abgeändert werden, als das Verteilungsverhältnis (C) und die Volumina der Lösungen in die Gleichung eingeführt werden müssen. So geht die Gleichung einer monomolekularen Reaktion in die Form

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1 + C}{C} \log \frac{a}{a - x}$$

über. Die Prüfung dieser Gleichung für die Verseifung des Äthylacetats ergab nahezu dieselbe Konstante wie für die Verseifung im homogenen Systeme. Auffällig war es aber, daß bei allen Versuchsreihen die Konstanten einen deutlichen Gang aufwiesen, der, wie nachgewiesen werden konnte, daher kam, daß die Reaktion im heterogenen Systeme infolge der geringen Esterkonzentration reversibel ist; daher muß die obige Gleichung für einen vollständig verlaufenden Prozeß durch die Gleichung des entgegengesetzten Vorganges beschränkt werden. Auch ein Beispiel einer bimolekularen Reaktion — die Verseifung von Äthyl-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 145—153. — [2]) Daselbst 31, 235—249.

acetat durch Barytlauge — wurde ebenso für das heterogene System geprüft. Die für diesen Fall abgeleitete Gleichung

$$k = \frac{1}{t}\,\frac{C+1}{C}\,log\,\frac{x}{(a-x)a}$$

lieferte nach den Versuchsdaten Konstanten, die mit den aus dem homogenen Systeme berechneten übereinstimmen. Damit ist der Nachweis geführt, daß es in dieser Weise möglich ist, Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen zu messen. *Hz.*

W. Sagrebin. Die Konstanten der Bildungsgeschwindigkeit der einfachen Äther [1]). — Auf den nach Krafft dargestellten Sulfobenzoësäureäthylester läßt Verfasser Alkohole nach der Reaktion desselben Autors bei 100° einwirken und wendet zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit der Äther die von N. Menschutkin [2]) angegebene Arbeitsmethode an. Die Bestimmung der Sulfobenzoësäure durch Titration mit Barytwasser (Ind. Phenolphtaleïn) erweist sich als recht genau. Bei Anwendung äquimolekularer Mengen der reagierenden Substanzen geht die Reaktion verhältnismäßig langsam vor sich und selbst nach fünf Tagen haben sich nicht mehr als 65,22 Proz. Äther gebildet, wobei eine Zersetzung des letzteren nicht stattgehabt hat, wie Extraversuche zeigen. Als Ursache erweist sich die Inhomogenität des Reaktionsgemisches und kann Verfasser für die in den Reaktionsprodukten unlösliche Sulfobenzoësäure nur Alkohol als gutes Lösungsmittel ausfindig machen, weshalb er bei seinen weiteren Versuchen stets einen 15fachen Überschuß des entsprechenden Alkohols anwendet. Da nun das Lösungsmittel zugleich einer der reagierenden Bestandteile ist, so kann die Konstante der Bildungsgeschwindigkeit folgendermaßen berechnet werden:

$$k = log\,\frac{100}{100-x}\cdot\frac{1}{t},$$

worin x die Menge Sulfobenzoësäure, t die Zeit der Einwirkung in Minuten bedeutet. Die gefundenen Resultate sind folgende:

Gesättigte prim. Alkohole:	
Methylalkohol . . . $k.10^5 =$	2311
Äthylalkohol	1130
Propylalkohol . . .	813
Isobutylalkohol . .	498
Isoamylalkohol . . .	546
Octylalkohol	420

Ungesättigte prim. Alkohole:	
Allylalkohol . . . . $k.10^5 =$	649
Benzylalkohol	346
Gesättigte sekund. Alkohole:	
Isopropylalkohol . . $k.10^5 =$	373
Caprylalkohol	105

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 19—27. — [2]) Daselbst 27, 98; JB. f. 1895, S. 394.

Die Konstanten zeigen in bezug auf den Einfluß der Zusammensetzung und Struktur der angewandten Alkohole dieselben Regelmäßigkeiten, wie sie auch N. Menschutkin für die zusammengesetzten Äther und Amine gefunden hat, nur daß hier noch der Einfluß des ständig wechselnden Lösungsmittels in einem schnelleren Abfallen der Konstanten seinen Ausdruck findet. Anders verhalten sich die tertiären Alkohole, wie nachstehende Daten zeigen.

Trimethylcarbinol			Dimethyläthylcarbinol		
t	x	$k.10^5$	t	x	$k.10^5$
45	8,04	88	60	7,11	53
60	10,76	82	90	13,31	69
90	16,44	86	120	25,38	106
120	25,25	105	150	32,43	115
240	58,54	159	300	60,43	134

Lj.

N. Menschutkin. Einige Bemerkungen aus Anlaß der Untersuchungen über die Bildungsgeschwindigkeiten der einfachen Äther[1]). — Verfasser teilt mit, daß er im Anschluß an die von Sagrebin noch nicht zum Abschluß gebrachten Untersuchungen die Frage des Einflusses der Zahl und Stellung der Seitenketten an den verschiedenen isomeren Amylalkoholen einer genauen Prüfung unterziehen lassen und ferner auch die Glycole und andere mehrwertige Alkohole in den Kreis seiner Beobachtungen hineinziehen will. Auch sollen die einfachen Äther, die den sekundären und tertiären Alkoholen entsprechen, noch einmal dargestellt werden. *Lj.*

Henri Imbert und G. Belugon. Geschwindigkeit und Grenze der Veresterung von Phosphorsäure durch Glycerin[2]). — Die Menge der bei der Einwirkung von Glycerin auf mehr oder minder entwässerte Phosphorsäure entstehenden Glycerinphosphorsäure hängt nicht nur von dem Hydratationszustande der Säuren, sondern auch von der Einwirkungsdauer ab. Sechstägiges Erhitzen von sirupöser Phosphorsäure und Glycerin auf 110° gibt eine gute Ausbeute, einerseits weil das Gemenge entsäuert wird, andererseits weil nach Erreichung eines Minimums die Esterifizierung schließlich zu einem Maximum kommt. *Hz.*

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 28—29. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 735—739; J. Pharm. Chim. 10, 539—543.

G. Belugon. Geschwindigkeit und Grenze der Veresterung von Phosphorsäure durch Methylalkohol[1]). — Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Methylalkohol wird die Grenze der Veresterung momentan erreicht. Diese Grenze ist unabhängig von den Bedingungen, unter welchen die Mischung von Säure und Alkohol stattfindet. Erwärmung und Zeit lassen den Grad der Veresterung zurückgehen, der ein Minimum von etwa 10 Proz. durchläuft. Die Gegenwart von geringen Mengen Wasser vermindert die Veresterung beträchtlich. *Hz.*

Rud. Wegscheider. Über die Veresterung der Camphersäure[2]). — Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf saures Kaliumcamphorat in methylalkoholischer Lösung entstehen beide Estersäuren und daneben Neutralester. Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Camphersäureanhydrid bei Gegenwart von Benzol und Ausschluß von Wasser entsteht nicht nur Orthoestersäure, sondern auch Alloestersäure in erheblicher Menge. Das Ergebnis der ersten Esterifikation steht in keinem Gegensatz zu der früher vom Verfasser ausgesprochenen Regel, daß stets das stärkere Carboxyl verestert wird, da bei der Camphersäure die beiden Carboxyle nahe gleich stark sind. Das Resultat der zweiten Methoden entspricht früheren Annahmen des Verfassers. *Hz.*

Svante Arrhenius. Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit[3]). — Um die Wirkungsweise von Neutralsalzen und Säuren auf die Reaktionsbeschleunigung, sowie die Beziehungen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Konzentrationen der reagierenden Körper zu erklären, hat der Verfasser die Hypothese von dem Bestehen aktiver und inaktiver Bestandteile der reagierenden Körper aufgestellt[4]). Diese Hypothese ist durch Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks bestätigt worden. — Über die Abhängigkeit der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration ergibt sich aus den Untersuchungen von Ostwald und Spohr über die Zuckerinversion, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem osmotischen Drucke proportional verläuft. Es muß also das Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz durch ein analoges Druckwirkungsgesetz ersetzt werden. Die durch Zusätze bewirkten Erhöhungen der Reaktionsgeschwindigkeiten werden auf eine Erhöhung des osmotischen Druckes zurückgeführt. Die Verminderung der Verseifungsgeschwindigkeit beim Zusatz von Chloriden

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 166—169. — [2]) Monatsh. Chem. 20, 685—697. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 317—335. — [4]) Daselbst 4, 231; JB. f. 1889, S. 93.

wird durch eine Erniedrigung der Dissoziation der verwendeten Natronlauge resp. durch Verbindungen von Ester und Salz erklärt. Die Angaben von Cohen und von van Laar, daß der aus der Leitfähigkeit berechnete Dissoziationsgrad falsch ist, werden für unzutreffend erklärt und gezeigt, daß nach der van't Hoffschen Formel unter der Annahme einer Veränderlichkeit von α mit der Konzentration berechnete Lösungswärmen mit den gefundenen Werten gut übereinstimmen. — Die Abweichungen von der Ostwaldschen Formel $C(\alpha - 1) = K(C\alpha)^2$ können nicht durch das Druckwirkungsgesetz erklärt werden, da die bei zunehmender Verdünnung zunehmende Proportionalität zwischen Druck und Konzentration die Richtigkeit der Ostwaldschen Formel erwarten ließe. *Hz.*

F. Stolle. Ist die Verminderung der Inversionsgeschwindigkeit bei Gegenwart der neutralen Salze der invertierenden Säuren einer Esterbildung zuzuschreiben?[1]). — Die Angabe von Behr, daß die Inversionskraft der Oxalsäure bei 40° plötzlich unerwartet stark hervortritt, ist unrichtig, sondern bei der Inversion des Rohrzuckers tritt von 5 zu 5° bis zu 50° hinauf eine Verdoppelung des gebildeten Invertzuckers ein. Über 50° wird der Zuwachs geringer. Bei der Inversion durch äquivalente Mengen Oxalsäure und oxalsaures Kalium entsteht nicht ein saures Salz, sondern vermutlich ein Ester, worauf die verminderte Inversionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist, während das saure Salz eine ähnliche Inversionskraft wie die Säure besitzt. *Hz.*

Heinrich Goldschmidt und Richard M. Salcher. Studien über die Aminolyse[2]). — Die Stärke einer Base vom Ammoniaktypus in wässeriger Lösung hängt von der Konzentration der OH'-Ionen ab, die nach dem Schema von Ammoniumhydroxyd gebildet werden. Löst man aber eine Ammoniakbase in nicht wässerigen Lösungsmitteln auf, so kann das typische Basenanion nicht auftreten; dennoch zeigen auch nichtwässerige Lösungen solcher Amine basische Eigenschaften in verschiedenem Grade. Um die relative Stärke dieser Basen bei Fehlen von elektrolytischer Dissoziation zu messen, löst man in einer als Einheit gewählten Base Salze der zu untersuchenden Aminbase auf und bestimmt, in welchem Verhältnis die im Salz enthaltene Säure zwischen der Base des Salzes und der Lösungsbase sich verteilt. Man verfährt also in anologer Weise wie bei der Bestimmung

---

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1899, S. 941—951; Ref. Chem. Centr. 71, 439. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 89—118.

der Hydrolyse, weshalb der hier untersuchte Vorgang als Aminolyse bezeichnet wird. Die in der Base gelöste Säuremenge läßt sich aus der Geschwindigkeit bestimmen, mit welcher die Umwandlung von Diazokörpern in Amidoazokörper sich vollzieht, da diese Geschwindigkeit der Säurenkonzentration proportional ist. Die so bestimmten aminolytischen Konstanten *k* zeigen dieselbe Reihenfolge wie die Affinitätskonstanten *K*, und auch das Verhältnis der beiden Konstanten differiert bei den einzelnen Basen nicht stark, wie die folgende Tabelle zeigt:

Base	k	K	$\frac{k}{K} \cdot 10^{-8}$
Chinolin	1,66	$0,8 \cdot 10^{-9}$	20
Pyridin	2,32	$2,3 \cdot 10^{-9}$	10
Chinaldin	5,31	$4, \cdot 10^{-9}$	11
α-Picolin	10,7	$4,5 \cdot 10^{-8}$ (?)	2,4(?)
β-Collidin	$2,87 \cdot 10^{2}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	12
Dimethylbenzylamin	$1,05 \cdot 10^{4}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	10
Diäthylbenzylamin	$2,17 \cdot 10^{4}$	$3,56 \cdot 10^{-5}$	6,1
Triäthylamin	$4,34 \cdot 10^{5}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	6,8

Die Stärkeverhältnisse der Basen kommen also auch da zum Ausdruck, wo eine ektrolytische Dissoziation im gewöhnlichen Sinne nicht vorliegt; ähnliches scheint auch bei Säuren der Fall zu sein.

Hz.

Richard Löwenherz. Versuche über die Zersetzbarkeit der Halogenverbindungen des Benzols[1]). — Es sollte die Zersetzbarkeit der Benzolhaloide und die Änderung dieser Zersetzbarkeit durch den Eintritt von Substituenten untersucht werden. Bei den verschiedenen isomeren Benzolabkömmlingen besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit. Zur Bestimmung der Geschwindigkeit, mit welcher das Halogen von Jod-, Brom- und Chlorbenzol beim Erhitzen mit Natriumamylat in amylalkoholischer Lösung bei 125° abgespalten wird, mußte ein besonderer Thermostat konstruiert werden, der trotz der hohen Temperatur eine Regulierung auf 0,1 bis 0,2° gestattete und genau beschrieben wird. Es zeigte sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit davon abhängt, ob Luft hinzutreten kann oder nicht. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Brombenzols ist bei Luftzutritt mindestens 230 mal so groß als bei Luftabschluß. Die Versuche bei Luft-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 401—422.

abschluß sind wegen der Schwierigkeit der Versuchsanordnung ungenau, und es konnte nur ungefähr festgestellt werden, daß Jodbenzol etwa 90mal so schnell zersetzt wird als Brombenzol. Bei Gegenwart (Durchleiten) von Luft zersetzt sich Jodbenzol ungefähr 310mal schneller als Brombenzol, und dieses wieder 550mal schneller als Chlorbenzol. Die Geschwindigkeit der Zersetzung hängt sehr wesentlich von der Menge der anwesenden Luft ab. Ähnliche Verhältnisse zeigten sich auch bei 50°. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Brombenzol im Luftstrome ist bei 125° neunmal so groß als bei 50°. *Hz.*

Ferd. Fischer. Über Lagerungsverluste und Selbstentzündung von Steinkohlen[1]). — Kritik über Versuche, die den im Titel genannten Gegenstand behandeln und Angabe der Vorsichtsmaßregeln, die beim Laden von Kohlen auf Schiffe angeraten worden sind. *Hz.*

J. H. Kastle und A. S. Loevenhart. Die Oxydation von Formaldehyd durch Wasserstoffsuperoxyd[2]). — Die Verfasser haben die Oxydation des Formaldehyds durch Wasserstoffsuperoxyd in wässeriger Lösung untersucht und verwenden jedesmal je 5 ccm von Normallösungen von Formaldehyd und von Wasserstoffsuperoxyd, welche sie im Dunkeln, da Licht die Reaktion beeinflußt, bei Temperaturen von 20, 26, 40, 50, 60, 70, 80, 90 und 98° in luftdicht verschlossenen Röhren aufeinander einwirken lassen. Die Erwärmung geschieht in einem Wasserbade. Die entstandenen Mengen von Ameisensäure wurden mit $^1/_5$-Normalkalilauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn titriert und aus den gefundenen Zahlen der Geschwindigkeitskoeffizient K nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen:

$$K = \frac{1}{\Theta}\left(\frac{x}{A-x}\right)\frac{1}{A}$$

berechnet, worin Θ die Zeit in Minuten, A die ursprüngliche Substanzmenge und x die Menge der oxydierten Substanz bedeutet. Die Durchschnittswerte aus einer fortlaufenden Reihe von etwa 10 bis 15 Bestimmungen sind folgende:

Temperatur	K	Temperatur	K	Temperatur	K
20	0,000000855	50	0,0000693	80	0,00253
26	0,00000199	60	0,000251	90	0,00625
40	0,0000189	70	0,000711	98	0,0116

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 564—569. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 262—275.

Um die Wirkung des Lichtes festzustellen, wurden die obigen Versuche im Sonnenlicht unter sonst ganz gleichen Bedingungen wiederholt; es ergab sich eine beschleunigende Wirkung desselben, die jedoch mit steigender Temperatur abnimmt:

Temperatur	K	Temperatur	K	Temperatur	K
20	0,00000505	50	0,000129	80	0,00262
26	0,00000629	60	0,000308	90	0,00621
40	0,0000378	70	0,000865		

Einfluß von Säuren und Basen auf die Oxydation. Analoge Versuchsreihen bei 50° unter Zusatz von Salzsäure, Ameisensäure und Wasser ausgeführt, gaben folgende Werte für den Durchschnittsgeschwindigkeitskoeffizienten: für 1. Salzsäure 0,0000754, 2. Ameisensäure 0,0000705, 3. Wasser 0,0000670. Der relativ geringe beschleunigende Einfluß erklärt sich durch die größere Beständigkeit des Wasserstoffsuperoxyds in saurer Lösung, er ist indessen noch so deutlich, daß er die am Ende einer jeden Versuchsreihe bei längerer Zeitdauer sich steigernde Reaktionsgeschwindigkeit durch die entstandene Ameisensäure verständlich macht. — Die Wirkung der Basen auf die Oxydation ist so bedeutend, daß alle Versuche damit bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wurden, und ebenso beeinflussen Licht und Temperatur hierbei die Reaktion beträchtlich. Die eminente Beschleunigung, welche die Oxydation durch den Zusatz von Basen erfährt, ließ darin eine scharfe Methode zur Bestimmung der Hydrolyse der Alkalisalze vermuten. Natriumchlorid zeigt nämlich diese Beschleunigung nicht, Natriumacetat dagegen in großem Maße. Vorversuche mit $^1/_{100}$-Normalkalium- und -Natriumacetat zeigten für diesen Zweck günstige Resultate, so daß die Versuche fortgesetzt werden. *Tl.*

Arthur A. Noyes und George T. Cottle. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Silberacetat und Natriumformiat. Eine Reaktion dritter Ordnung[1]). — Die Reaktion $2\,AgC_2H_3O_2 + HCO_2Na = 2\,Ag + CO_2 + HC_2H_3O_2 + NaC_2H_3O_2$ oder den Ionen entsprechend geschrieben $2\,Ag^{\cdot} + HCO_2' = 2\,Ag + CO_2 + H^{\cdot}$ ist ein Vorgang dritter Ordnung und folgt der Gleichung

$$dx/dt = K(A-x)(B-x)^2,$$

worin A die Konzentration des Formiats und B die des Silberacetats angibt. Die Werte von K sind nicht nur innerhalb der-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 250—256.

selben Versuchsreihe konstant, sondern behalten auch in mehreren Versuchsreihen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen denselben Wert. Da die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam verläuft, so wurde der Reaktionsvorgang bei 100° untersucht. *Hz.*

Julius Wagner. Die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure unter dem Einflusse von Katalysatoren[1]. — Der Mehrverbrauch in der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure bei Gegenwart von Ferrosalzen ist wahrscheinlich durch die Gegenwart einer Ferrochlorwasserstoffsäure bedingt. Ähnlich katalytisch beschleunigend wie Ferrosalze wirken Chrom- und Cadmiumsalze, sowie Gold- und Platinchlorid. Bei dem Platin ist die Rolle der Platinchlorwasserstoffsäure näher untersucht und gezeigt worden, daß diese schneller als Salzsäure oxydiert wird. Auch eine Cadmiumchlorwasserstoffsäure war nachweisbar. Bei manchen Reaktionen tritt ein vermehrter Umsatz durch die Gegenwart eines weiteren Stoffes ein, ohne daß die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht ist. Der vergrößerte Umsatz wird vielmehr durch Nebenreaktionen bewirkt, die sich zu der Hauptreaktion addieren. Für derart beeinflußte Reaktionen wird der Name Pseudokatalyse vorgeschlagen, während bei den eigentlichen Katalysen die Reaktionsgeschwindigkeit vermehrt ist. *Hz.*

G. Bredig und R. Müller von Berneck. Über anorganische Fermente. I. Über Platinkatalyse und die chemische Dynamik des Wasserstoffsuperoxyds[2]. — An einer Reihe von Beispielen wurde gezeigt, daß die Kontaktwirkung der Metalle häufig dieselbe ist wie die der organischen Fermente. Besonders genau wurde untersucht die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch eine kolloidale Platinlösung, die wie Platinmohr wirkt. Die Wasserstoffsuperoxydzersetzung wurde deshalb gewählt, weil diese nach Schönbein das Urbild aller Gärungen und auch allen organischen Fermenten gemeinsam ist. Es wurde festgestellt, daß das Platin die Zersetzung noch in einer Verdünnung von 1 g-Atom Platin auf 70 Millionen Liter Wasser katalytisch beschleunigt. Bei konstanter Menge und konstantem Zustande des katalysierenden Platins erwies sich die Wasserstoffsuperoxydzersetzung in neutraler und saurer Lösung als eine monomolekulare Reaktion; in alkalischer Lösung sind die Gleichungen der chemischen Kinetik nicht anwendbar, weil in alkalischer Lösung das Wasserstoffsuperoxyd teilweise als Säure fungiert und daher keinen einheitlichen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 33—78. — [2]) Daselbst 31, 258—353.

Körper darstellt. Die Analogie der Platinflüssigkeit zu den organischen Fermenten zeigt sich auch darin, daß sie freiwillig langsam, rascher bei gewissen Zusätzen und beim Erwärmen ihren Zustand und damit ihre katalytische Wirksamkeit ändert. Durch Elektrolyte wird der kolloidale Zustand und damit die Aktivität der Platinflüssigkeit beeinflußt, was ebenfalls für die organischen Fermente zutrifft. Die Versuche deuten auch darauf hin, daß für Platinkatalyse sich ein Temperaturoptimum bestimmen lassen wird, wie es für organische Fermentwirkungen charakteristisch ist. Ganz besonders auffallend ist die Analogie bei der Eigenschaft, durch geringe Spuren gewisser Gifte inaktiviert zu werden; so wirkt Blausäure, Schwefelwasserstoff und Sublimat „vergiftend" auf die kolloidale Platinlösung. Bei der Wirkung minimaler Blausäuremengen wurden dieselben „Erholungserscheinungen" beobachtet, wie bei den organischen Fermenten. Die Katalyse nimmt mit der Konzentration des Platins schnell zu, und zwar nicht proportional derselben. Bei Verdünnung mit reinem Wasser erhielt man für die Geschwindigkeit eine einfache Exponentialfunktion der Platinkonzentration. Das Licht hat auf die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds keinen erheblichen Einfluß. *Hz.*

W. P. Jorissen und L. Th. Reicher. Über den Einfluß von Katalysatoren bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen [1]). — Die Oxydation von Oxalsäurelösungen wird sowohl im Sonnenlicht als auch im diffusen Tageslicht durch verschiedene Stoffe katalytisch beschleunigt, von denen 22 erwähnt werden. Die beschleunigende Wirkung wächst mit der Menge des zugefügten Katalysators. Die Größe der Beschleunigung hängt von der Zusammensetzung des Katalysators ab. *Hz.*

O. Šulc. Katalytische Wirkungen einiger Metalle auf Oxalsäurelösungen [2]). — Oxalsäurelösungen werden durch den Luftsauerstoff bei der Einwirkung von Licht zersetzt; bei Anwesenheit von Schimmelpilzen vollzieht sich diese Zersetzung auch im Dunkeln. Ganz analog wirkt Palladiumpulver katalytisch auf die Oxalsäurezersetzung im Dunkeln oder im Licht ein; ebenso, aber schwächer, wirken Silber- und Platinschwamm. *Hz.*

D. L. Chapman. Über die Geschwindigkeit von Explosionen in Gasen [3]). — In Anlehnung an die von Dixon in seiner Bakerian Lecture 1893 gegebene Theorie für die Fortpflanzung der Explo-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 142—163. — [2]) Daselbst 28, 719—722. — [3]) Phil. Mag. 47, 90—104.

sionen in Gasen leitet der Verfasser eine Gleichung ab. Die aus dieser Gleichung berechneten Werte stimmen mit den von Dixon beobachteten Geschwindigkeiten überein. Für den Maximaldruck der Explosion wird gleichfalls eine Formel abgeleitet. *Hz.*

W. G. Mixter. Einige Experimente mit endothermen Gasen[1]). — Über eine Hypothese zur Erklärung der teilweise nicht explosiblen Verbindungen von explosiven Gasen und Gasgemengen[2]). — Ein Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff, Cyan und Sauerstoff oder andere explosible Gemenge explodiren beim Durchgange eines Funkens nicht unterhalb gewisser Drucke; ebenso schreitet die Zersetzung von Acetylen nicht fort bei Drucken, die geringer als 2 Atm. sind. Es wird dies durch die Annahme erklärt, daß zum Zustandekommen einer Explosion die Molekeln eine gewisse Geschwindigkeit und durch diese einen bestimmten Minimalenergieinhalt besitzen müssen. Da in verdünnteren Gasen die Molekeln nur verhältnismäßig selten zusammentreffen und die mittlere freie Weglänge ziemlich groß ist, so ist häufig die zur Explosion nötige Energie nicht vorhanden, während in dichteren Gasen häufigere Zusammenstöße den Molekülen eine größere Energie verleihen. *Hz.*

W. Wolff. Über die bei Explosionen in der Luft eingeleiteten Vorgänge[3]). — Die durch Explosionen in der Luft hervorgerufenen Wirkungen sind auf Schallbewegungen zurückzuführen; nur in der nächsten Nähe des Explosionsherdes tritt noch eine translatorische Bewegung der Explosionsgase hinzu. Der Unterschied zwischen dem normalen Schall und den Explosionen liegt darin, daß die Bewegung bei Explosionen die Folge von endlichen Verdichtungen ist, während der Schall als eine Bewegung infolge von unendlich kleinen Verdichtungen aufgefaßt wird. Im Explosionsherde wird eine Gasverdichtung erzeugt, die sich nach allen Richtungen fortpflanzt. An jeder Stelle wiederholt sich unter abgeänderten Bedingungen, was sich an der Explosionsstelle zugetragen hat. Die Bedingungen sind insofern abgeändert, als im Explosionsherde das erschütterte Gebiet die Gestalt eines Körpers hat, während es an den Folgestellen als Oberflächenschicht erscheint. Die Verdichtung pflanzt sich mit einer Geschwindigkeit fort, die um so größer wird, je größer die Dichte ist, woraus folgt, daß sich die Wellenform im Verlaufe der Bewegung ändert. Ein Strömen der Luft vom Explosionsherde fort und umgekehrt ist

[1]) Sill. Am. J. 7, 323—327. — [2]) Daselbst, S. 327—334. — [3]) Ann. Phys. 69, 329—371.

abgesehen von der allernächsten Nähe des Explosionsherdes nicht wahrnehmbar. *Hz.*

W. J. Williams. Methoden zur Prüfung von Explosivstoffen[1]. — Zusammenstellung der zur Prüfung von rauchlosem Pulver geeigneten Methoden. *Hz.*

B. H. Hite. Eine Methode zur Ausführung chemischer Reaktionen unter hohen Drucken[2]. — Verfasser beschreibt Stahlcylinder, in welchen wässerige Lösungen, in Glas oder Metall, eingeschlossen einem sehr hohen Drucke bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt werden können. Die Apparate sind in der Originalabhandlung abgebildet; sie wurden zur Untersuchung des Einflusses von Druck auf Bakterien in Nahrungsmitteln und Milch angewandt. Die Anwendung des Apparates zur Untersuchung einer Anzahl von chemischen Reaktionen wird in Angriff genommen werden. *Cr.*

William Thiselton-Dyer. Über den Einfluß der Temperatur von flüssigem Wasserstoff auf die Keimfähigkeit von Samen[3]. — Pflanzensamen, die auf die Temperatur des verflüssigten Wasserstoffs (—250 bis —252° C) abgekühlt wurden, hatten ihre Keimfähigkeit nicht vermindert. Die Abkühlungsversuche waren von Dewar mit größter Vorsicht ausgeführt worden. *Hz.*

M. Berthelot. Über gleichzeitige Oxydations- und Hydratationsvorgänge organischer Verbindungen unter dem vereinigten Einflusse von freiem Sauerstoff und Licht[4]. — Die Versuche erstreckten sich auf folgende drei Reihen: 1. die Einwirkung von Wasser und Luft oder Wasser, Luft und Wasserstoffsuperoxyd auf Äther während fünf Monaten, sowohl im Licht wie im Dunkeln; 2. die Einwirkung des Sonnenlichtes und der Dunkelheit auf Äther, Wasser und Wasserstoffsuperoxyd während einer viel kürzeren Zeit und 3. die Einwirkung von Luft und diffusem Licht auf reinen Äther während 17 Jahren. Es konnte eine gleichzeitige Oxydation in Aldehyd und Essigsäure und Hydratation in Alkohol nachgewiesen werden, wobei die Hydratation viel stärker als die Oxydation hervortrat. Diese spontanen, bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einflusse von Licht und Luft verlaufenden Reaktionen besitzen deshalb ein besonderes Interesse, weil viele Reaktionen des Tier- und Pflanzenkörpers ähnlich verlaufen. *Hz.*

---

[1]) J. Frankl. Inst. **147**, 197—215. — [2]) Amer. Chem. J. **22**, 80—86. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. **65**, 361—368. — [4]) Compt. rend. **139**, 627—636.

Anorganische Chemie.

Allgemeines. Complexe Verbindungen.

N. Kurnakow. Die Verbindungen der Metalle untereinander[1]). — Gegenstand vorliegender Untersuchung ist die Feststellung der verschiedenen Typen von Verbindungen, die die Metalle bei gegenseitiger Einwirkung bilden können. Die Stellung der Alkalimetalle im periodischen System und die Grundeigenschaft derselben, nach welcher die Summe der Valenzen eines Elementes in bezug auf Wasserstoff und Sauerstoff gleich 8 ist, lassen eine große Mannigfaltigkeit der Formen bei der Verbindung der Alkalimetalle mit Hg, Zn, Pb, Sn, Cd, Bi u. s. w. voraussehen. Untersucht werden vom Verfasser die Legierungen von Na und K mit Hg und diejenigen von Na mit Cd, Pb und Bi. Es werden die Schmelzpunkte bestimmt und durch graphische Darstellung derselben höchst charakteristische Kurven erhalten. Metallisches Natrium wird in einer Retorte in Wasserstoffatmosphäre geschmolzen und dann in einen eisernen Tiegel gegossen, in dem sich Paraffin befindet. Abgewogene kleine Mengen Quecksilbers werden nach und nach eingetragen und für jede entstehende Legierung der Schmelzpunkt bestimmt. Bei dem Kaliumamalgam muß von Hause aus von einer Legierung ausgegangen werden und der Gehalt jedesmal durch Analyse ermittelt werden, da metallisches Kalium sich zu leicht oxydiert. Die Schmelzpunktskurven ergeben sehr scharfe Maxima, die den Verbindungen MHg_2 entsprechen. 1. $NaHg_2$ — eine dichte, blätterig-kristallinische Masse. Ihm entspricht das Maximum von 346°. 2. KHg_2 — entspricht das Maximum von 269,7°. Im übrigen Verlauf der Kurven sind zwar keine Maxima zu erkennen, doch lassen gut charakterisierte Übergangspunkte auf das Vorhandensein folgender

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 927—948.

Verbindungen schließen. 3. $Na_nHg.n \leqq 2{,}5$ (Na_2Hg oder Na_5Hg_2), hexagonale Tafeln, die aus der eutektischen Mischung (der eutektische Punkt liegt bei 21,25°) auskristallisieren. 4. NaHg — zwischen 119 und 209°. 5. $NaHg_n$ — $2 > n > 1$, zwischen 209 und 218°. 6. $NaHg_n$ — $5 > n > 2$ ($NaHg_3$), zwischen 346 und 155°. 7. $NaHg_n$ — $n < 6{,}3$ ($NaHg_5$ oder $NaHg_6$), bei 155,5° prismatische Kristalle. 8. KHg unter 175°. 9. KHg_n — $3{,}28 > n > 2$ (KHg_3), zwischen 195 und 129°. 10. KHg_n — $6{,}3 > n > 3{,}28$ (KHg_5 oder KHg_6), zwischen 129 und 70,3°, weiche, prismatische Kristalle. 11. KHg_n — $10{,}5 > n > 6{,}3$ (KHg_{10} oder KHg_9), schön ausgebildete, feste Kristalle der Kombination — Oktaeder, Kubus und Rhombendodekaeder. — Die Schmelzpunktskurven der Legierungen des Na mit Cd, Pb und Bi geben ebenfalls scharfe Maxima, denen bestimmte Verbindungen entsprechen und zwar: 1. $NaCd_2$ bei 395°. 2. Na_2Pb bei 420°. 3. Na_3Bi bei 720°. Die dem Verhältnis Cd : Na > 2 entsprechenden Legierungen haben große Kristallisationsfähigkeit, doch sind hier die Verhältnisse noch nicht näher untersucht. Ebenso dürften noch mehrere Verbindungen der Pb und Bi mit Na und K existieren, worauf analoge Beobachtungen Joannis [1]) schließen lassen, doch behält sich Verfasser diese Untersuchungen noch vor. Als charakteristischste Eigenschaft dieser Legierungen ist die starke Erhöhung des Schmelzpunktes, wie das auch die bekannten Legierungen des Aluminiums mit Gold (Al_2Au) und Antimon (AlSb) zeigen. Aus vorliegenden Untersuchungen gehen folgende charakteristische und beständige Typen von Verbindungen hervor:

$M.R_2$ (M = Na, K. R = Hg, Cd)
$M.R$ (M = Na_3, Al. R = Sb, Bi). *Lj.*

A. Gawalowski. Ermittelung der korrodierenden Einwirkung einiger chemisch-technologisch in Betracht kommender Agentien auf die technisch wichtigsten Metalle [2]). — Durch Einlegen von gewogenen Streifen verschiedener Metalle (Handelsware) bei wechselnden Temperaturen in Rohpetroleum, raffiniertes Mineralschmieröl, raffiniertes, entsäuertes Rüböl, saure, vergorene Maische und Speiseessig, Reinigen und Wägen der Streifen nach Ablauf bestimmter Zeiträume fand Verfasser unter anderem, daß durch Rohpetroleum Blei, Phosphorbronze und Zink am stärksten, Argentan und Messing weniger angegriffen werden; Kupfer, Nickel, Aluminium und Zinn waren total widerstandsfähig. — Mineral-

[1]) Joannis, Compt. rend. 113, 795; 114, 585; Ber. 24, 4; 25, 363; JB. f. 1891, S. 479; f. 1892, S. 139. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 769—774.

schmieröl greift Phosphorbronze stark, Aluminium und Zink weniger, Zinn, Nickel und Argentan am geringsten an. Rüböl korrodierte Kupfer und Phosphorbronze ungemein stark, Messing und Argentan ziemlich stark, Zink in geringerem Grade, Nickel und Blei sehr wenig, Aluminium gar nicht. — Vergorene Maische greift Zink sehr stark an, Kupfer etwas weniger, Blei sehr wenig, Zinn, Messing und Kupferbronze gar nicht. 4 proz. Speiseessig zerstört Zink, greift Messing, Phosphorbronze, Argentan und Kupfer stark an; Nickel, Aluminium und Zink sind dagegen widerstandsfähig. *Cr.*

P. Melikow und L. Pissarshewski. Über die Superoxyde der Säuren [1]). Vgl. JB. f. 1898, SS. 372, 522, 635, 735, 738. *Lj.*

Henri Hélier. Über die Reduzierbarkeit der Metalloxyde [2]). — Hélier bestätigt die von Wyrouboff und Verneuil [3]) ausgesprochene Ansicht, daß viele *Metalloxyde Polymere* bilden, deren chemische Natur von derjenigen der *Monomeren* bisweilen weit abweicht. Das *Eisenoxyd* z. B. zeigt deutlich basische Natur, solange es nicht über 450° hinaus erhitzt worden ist und wird von Schwefelsäure gelöst. Durch Erhitzen bis zur Rotglut dagegen verliert es den Charakter eines Oxydes und ist in Säuren unlöslich. Ähnlich liegt der Fall beim Bleioxyd, PbO. Wird dasselbe bei 350° im Wasserstoffstrome erhitzt, so gibt es langsam Sauerstoff ab, ohne jedoch vollständig reduziert zu werden. Die Sauerstoffabgabe ist dabei kontinuierlich, so daß die Bildung eines wohldefinierten Suboxydes unwahrscheinlich wird. Das Bleioxyd PbO ist nach der Auffassung von Hélier ein Polymeres, das nacheinander die Sauerstoffatome seiner Einzelmoleküle abspaltet. Die Reduktion des Bleicarbonates im Wasserstoffstrome dagegen geht schon bei 325° glatt und vollständig vor sich. Hier scheint also durch die Zersetzung des Carbonates das monomere Bleioxyd zu entstehen. *R.*

E. Schlumberger. Über die kondensierten Metallhydrate [4]). — Durch die von Wyrouboff und Verneuil [3]) veröffentlichten Mitteilungen veranlaßt, bemerkt Verfasser, daß er früher über ähnliche Erscheinungen berichtet hat. Da die meisten von den oben genannten Forschern beobachteten Erscheinungen von einer Wasserabspaltung begleitet sind und das kondensierte Hydrat daher nicht mehr dieselbe Zusammensetzung wie das ursprüngliche Hydrat zeigt, wählt Verfasser für diese Erscheinung die Be-

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 273—283; schon veröffentlicht Zeitschr. anorg. Chem. 18, 59—65. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 43—44. — [3]) JB. f. 1898, S. 535. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 21, 467—468.

zeichnung „Kondensation“ statt „Polymerisation“ (Wyrouboff und Verneuil). *Cr.*

Arthur Rosenheim. Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren. III. Mitteilung[1]). — Auf Grund der früheren Untersuchungen und der in diesem JB. in den Kapiteln Arsen, Antimon, Zinn und Uran besprochenen Untersuchungen des Verfassers in Gemeinschaft mit Lienau, Bierbrauer und Platsch behandelt der Verfasser die Bedingungen, unter welchen ein „Mischsalz“ überhaupt entsteht und unter welchen es ein komplexes oder ein Doppelsalz ist. Bezeichnet man ein Mischsalz mit der allgemeinen Formel MS_1S_2, wo M ein Metall oder ein elektropositiver Rest, S_2 ein elektronegativer Rest und S_1 ein zwischen beiden stehender positiver oder negativer Rest ist, so hängt die Tendenz zur Bildung komplexer Salze von der Affinitätsgröße der drei Gruppen ab. Als Affinitätsgröße bezeichnet der Verfasser einen Wert, der noch nicht zahlenmäßig zu bestimmen ist, aber zu der Zersetzungsspannung in naher Beziehung steht. Bezeichnet man diesen Wert für die drei Gruppen mit m, s_1 und s_2, so ist die Verbindung ein komplexes Salz, wenn s_1 viel kleiner als m, ist aber wesentlich größer als s_2, so daß der Quotient $(m - s_2):(s_1 - s_2)$ mittlere Werte besitzt. Dagegen liegt ein Doppelsalz einer Base mit zwei Säuren vor, wenn s_1 nahezu gleich s_2 ist, und ein Doppelsalz einer Säure und zweier Basen, wenn s_1 nahe an m liegt. Es kommt also nicht auf die absoluten Affinitätsgrößen, sondern auf die relativen Affinitätsdifferenzen der Bestandteile eines Mischsalzes an, ob ein komplexes Salz sich bildet und welche Beständigkeit es besitzt. Diese Regeln erörtert der Verfasser an einigen Beispielen. *Bdl.*

Arthur Rosenheim und Max Platsch. Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren[2]). — Im Anschluß an die vorstehend besprochenen Untersuchungen prüften die Verfasser, welche Chloride mit den Alkalisalzen der *Tonerde-*, *Chrom-* und *Eisenoxalsäure* unter Bildung analoger komplexer Salze reagieren. Baryumchlorid gibt das Salz $BaNH_4Al(C_2O_4)_3 . 2H_2O$, Strontiumchlorid das Salz $SrNH_4Al(C_2O_4)_3 . 5H_2O$, Calcium-, Magnesium- und Zinkchlorid geben keine komplexen Salze, Kobaltchlorid bewirkt Bildung der Verbindung $C_2O_4AlC_2O_4NH_4 . 2^1/_2H_2O$. Analog wirken Ni-, Cd-, Cu-Chlorid. Mit

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 281—322; über die früheren Mitteilungen vergl. JB. f. 1893, S. 434, 575; daselbst 1896, S. 551. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 21, 1—18.

dem blauen Ammoniumchromoxalat reagieren ebenfalls nur Ba- und Ca-Salze unter Bildung komplexer Salze $Ba_3Cr_2(C_2O_4)_6 . 14 H_2O$, $SrNH_4Cr(C_2O_4)_3 . 5 H_2O$. Analoge Salze mit Ca, Mg, Zn, Co, Ni und Cu wurden nicht erhalten, wohl aber mit Cd das Salz $CdNH_4Cr(C_2O_4)_3 . 10 H_2O$. Das rote Kaliumchromoxalat gibt mit $BaCl_2$ das Salz $BaKCr(C_2O_4)_3 . 2 H_2O$, mit $SrCl_2$ das Salz $SrKCr(C_2O_4)_3 . 4 H_2O$, mit Ca, Mg, Cu, Cd keine komplexen Salze. Auch Ammoniumeisenoxalat reagiert nur mit Ba und Sr unter Bildung des Salzes $Ba_3Fe_2(C_2O_4)_6 . 22 H_2O$ und $SrNH_4Fe(C_2O_4)_3 . 6 H_2O$. Die Verfasser führen dieses Verhalten darauf zurück, daß Zersetzungen von schwach komplexen Anionen bei dem Zusammentritt mit Kationen niedriger Zersetzungsspannung eintritt. Im Anschluß berichtet Ivan Koppel über die äquivalente Leitfähigkeit der komplexen oxalsauren Salze des Wolframs, Molybdäns, Vanadins, Chroms und Aluminiums. *Bdl.*

R. Abegg u. G. Bodländer. Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik[1]). — Bodländer hatte darauf aufmerksam gemacht[2]), daß bei wenig löslichen Salzen eine Beziehung zwischen der Löslichkeit und der Stellung in der Spannungsreihe insofern besteht, als ein Salz um so weniger löslich ist, je edler ein Metall, je leichter abscheidbar ein Anion ist. Man kann das darauf zurückführen, daß die geringe Löslichkeit auf dieselbe geringe Tendenz, Ionen zu bilden, zurückzuführen ist, die auch die Stellung in der Spannungsreihe bedingt. Die geringe Verwandtschaft zur Elektrizität, die geringe Elektroaffinität, äußert sich entweder in leichter Ausscheidung der Ionen aus der Lösung durch schwache Spannungen oder in geringer Löslichkeit, namentlich wo zwei Ionen von geringer Elektroaffinität gemeinsam den Ionenstand verlassen können, wie bei dem Jodsilber. In noch höherem Grade wird die Tendenz, den Ionenzustand zu verlassen, sich durch große Neigung zur Komplexbildung zeigen. In einem Komplex sind die Konzentrationen der freien Ionen noch weiter zurückgedrängt als in einem wenig löslichen Salze. Daher werden Metalle von geringer Elektroaffinität auch leicht komplexe Verbindungen geben und das um so leichter, je geringer die Elektroaffinität des Anions ist. Man kann bei den meisten komplexen Anionen einen Neutralteil und ein Einzelion unterscheiden, z. B. bei $Ag(CN)_2'$ den Neutralteil AgCN und das Einzelion CN'. Die Schwäche beider wird die

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 453—499. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 68; JB. f. 1898, S. 195.

Neigung zur Komplexbildung verstärken. Man kann sich vorstellen, daß die Addition von AgCN das CN-Ion befähigt, die negative Ladung, die es für sich wenig leicht trägt, leichter zu tragen. Außer den Salzen können auch NH_3, H_2O, WO_3, MO_3 u. s. w. als Neutralteile fungieren. Die Neigung zur Bildung von Ammoniakverbindungen ist bei edlen Metallen, die Neigung zur Bildung komplexer Säuren durch Addition von Säureanhydriden ist bei schwachen Säuren besonders ausgebildet, deren geringe Elektroaffinität sich in der geringen Dissoziation der freien Säuren äußert, z. B. bei Kieselsäure, Phosphorsäure, während die Polysäuren und komplexen Säuren meist stärker sind. Die Elektroaffinität entspricht nicht völlig der Haftintensität. In vielen Fällen, z. B. bei den Anionen der Sauerstoffsäuren, läßt sich auch die Haftintensität nicht ermitteln. Hier und in allen Fällen muß die weitere Untersuchung lehren, ob sich auf Grund der Neigung zur Komplexbildung eine Reihenfolge der Kationen und Anionen nach ihrer Elektroaffinität widerspruchsfrei aufstellen läßt. Übrigens wird die Löslichkeit und Komplexbildung nicht nur durch die Elektroaffinität bedingt, sondern auch durch die individuellen Einflüsse von Atom zu Atom, durch die Atomaffinität, die z. B. die Unlöslichkeit des Fluorcalciums trotz der großen Elektroaffinitäten beider Ionen bedingt. Auch hier scheint die Elektroaffinität gerade durch die Umkehrung der Löslichkeitsverhältnisse eine Mitwirkung auszuüben. *Bdl.*

A. Hantzsch u. F. Sebaldt. Über den Zustand wässeriger Ammoniak- und Aminlösungen [1]. — Es wird versucht, die Frage zu entscheiden, ob in wässerigen Lösungen von Ammoniak (oder Aminen) die Verbindung NH_4OH oder das Anhydrid NH_3 vorhanden ist. Letztere Annahme ist wahrscheinlicher, weil der Übergang vom Ammoniak zum Trimethylamin die Stärke der Base nicht erheblich vermehrt, wohl aber der Übergang zu einem wirklichen Hydroxyd, dem Tetramethylammoniumhydroxyd. Die Verfasser versuchten experimentelle Entscheidung durch Bestimmung des Verteilungsverhältnisses von Ammoniak und Aminen zwischen Wasser und Luft oder einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel. Dieses Verteilungsverhältnis wird erfahrungsgemäß durch Änderungen der Temperatur wenig geändert, wenn der verteilte Stoff in beiden Lösungsmitteln gleichen Molekularzustand besitzt. In der Luft, im Chloroform u. s. w. können Amine nur als Moleküle NR_3 enthalten sein. Da, wie die Versuche ergeben,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 258—293.

das Verteilungsverhältnis bei Änderung der Temperatur sich zum Teil sehr erheblich ändert, muß geschlossen werden, daß Amine tatsächlich in Form von Verbindungen mit Wasser in den wässerigen Lösungen vorhanden sind, aber nicht in Form eines Hydroxyds, $NR_3H.OH$ — aus den oben angegebenen Gründen —, sondern in Form eines Hydrates, $NR_3.H_2O$. Einen großen Temperaturkoeffizienten hat das Verteilungsverhältnis bei Piperidin, Pyridin, Trimethylamin, Triäthylamin, Blausäure, Ferrirhodanid und Cyanessigsäure. Ammoniak selbst hat einen kleinen Temperaturkoeffizienten; für dieses ist also nicht nur die Existenz eines Ammoniumhydroxyds, sondern auch eines Ammoniakhydrates unbewiesen und unwahrscheinlich. Einen kleinen Temperaturkoeffizienten des Verteilungsverhältnisses haben außerdem Quecksilberchlorid, Benzoësäure, Salicylsäure und Essigsäure. Als Lösungsmittel für die Verteilungsversuche dienten Wasser, Äther, Benzol, Toluol und Chloroform. *Bdl.*

D. Konowalow. Vom Verhältnis des Ammoniaks zu wässerigen Salzlösungen[1]. — Verfasser schlägt für die beiden herrschenden Theorien der Salzlösungen die den Unterschied derselben besser hervorhebenden Bezeichnungen physikomechanische und physikochemische vor und ist bemüht, indem er sich zur letzteren bekennt, durch Untersuchungen über ammoniakalische Salzlösungen die Grundprinzipien derselben mit Hilfe experimenteller Daten aufzuklären. Als Untersuchungsmethode dient die Bestimmung der Veränderung des Partialdruckes des Ammoniaks durch Auflösen von Salzen in wässerigen Lösungen derselben von bestimmtem Gehalt. Eine gemessene Menge Luft wird durch Kugelapparate aus neun Kugeln, in denen sich die zu untersuchende Lösung befindet, gedrückt und das Ammoniak in einer Vorlage mit titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Der Partialdruck berechnet sich aus der Formel:

$$H = \frac{(B - W_{T-t})\, K.\, 1{,}015}{K + B.v.N.},$$

in der $B =$ den Druck im Apparat, $K =$ Anzahl Milligrammmoleküle Ammoniak, die von der Schwefelsäure aufgenommen werden, $v =$ die durchgeschickte Luftmenge, W_{T-t} den Unterschied der Wasserdampfspannung bei den Temperaturen, $T = 59{,}96^0$ des Wasserbades, in dem sich der Apparat befindet, und t der hindurchgeschickten Luft bedeuten. 1,015 ist das Volumen der Lö-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 910—927.

sung bei 60°. $N = \frac{89,86}{2\,(1 + \alpha t) . 760}$. Messungen des Partialdrucks wässeriger Ammoniaklösungen ergeben eine kleine Abweichung vom Henry-Daltonschen Gesetz, wie folgende Tabelle es zeigt:

n	H	$\frac{H}{n}$	n	H	$\frac{H}{n}$
3,098	202,0	65,3	1,033	61,4	59,4
1,549	94,01	60,7	0,7745	45,66	58,9
1,239	74,42	60,0	0,6196	36,65	58,7

worin n = Molekül NH_3 pro Liter und H Partialdruck in Millimeter. Ammoniakalische Silberlösungen hatten schon früher[1]) gezeigt, daß der Partialdruck sich nach der Formel $H = H_1 (u - k . m)$ berechnen läßt, worin H_1 den Partialdruck einer Lösung von 1 Mol. Ammoniak in reinem Wasser, u = die Anzahl Moleküle Ammoniak und m diejenige von $AgNO_3$ bedeuten. k ist eine konstante Größe und ist = 2. Überlegungen hatten das Vorhandensein der beständigen Verbindung $AgNO_3 . 2NH_3$ in der Lösung wahrscheinlich gemacht. Ähnlich einfache Verhältnisse findet Verfasser auch für Salze des Typus MX_2. Die Konstante k ergibt hier recht annähernd den Wert 4, und nimmt Verfasser auf Grund dessen das Vorhandensein der Molekularverbindung $MX_2 . 4NH_3$ an. Untersucht werden ammoniakalische Lösungen von $Cd(NO_3)_2$; $Zn(NO_3)_2$; $NiCl_2$; $Cu(NO_3)_2$; $CuCl_2$; $CuSO_4$ und $Cu(C_2H_3O_2)_2$. Diese Lösungen geben zumeist, namentlich beim Verdünnen, Trübungen; je stärker die Trübung, desto größer ist auch die Abweichung der Konstanten vom Werte 4. Verfasser erklärt dies durch stärkere oder schwächere Zersetzung der in den Lösungen angenommenen Molekularverbindungen. Gefrierpunktsbestimmungen, die an ammoniakalischen $CuSO_4$-Lösungen vorgenommen werden. bestätigen Verfasser das Vorhandensein von $CuSO_4 . 4NH_3$. Das Vorhandensein in Lösungen der bekannten Verbindungen $CoX_3 . 6NH_3$ und die Analogie mit den zusammengesetzten Cyaniden der Form $MX_3 . 3MX$ bestärken Verfasser in seiner Ansicht. Da nun das Ammoniak den Salzen gegenüber eine dem Wasser ähnliche Rolle spielt, wie das von Mendelejew in seinen „Grundzügen der Chemie" betont wird und auch Unter-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 367; JB. f. 1898, S. 793.

suchungen von Cady[1]) und Schröder über die Leitfähigkeit von ammoniakalischen Salzlösungen zeigen, so schließt Verfasser daraus auf das Vorhandensein von Metallhydraten entsprechender Form in wässerigen Lösungen. Die analogen Farbenerscheinungen von ammoniakalischen und rein wässerigen Salzlösungen und diejenigen der festen Kristallhydrate unterstützen ihn in seiner Anschauung. Auch die Untersuchungen von Werner und Miolati[2]) über die Leitfähigkeit der Kobaltiaklösungen und seine eigenen Messungen über Leitfähigkeit von ammoniakalischer bezw. rein wässeriger Kupfervitriol- und Nickelsulfatlösungen werden vom Verfasser zur Bestätigung seiner Ansicht angeführt. *Lj.*

D. Konowalow. Vom Verhältnis des Ammoniaks zu wässerigen Salzlösungen[3]). Fortsetzung[4]). — Verfasser untersucht den Einfluß des Ammoniaks auf starke Basen und deren Salze und es erweist sich, daß hier die Formel $H = H_1\,(u - m\,k)$ nicht mehr anwendbar ist; der Partialdruck des Ammoniaks nimmt nur wenig ab, meist nimmt er sogar zu, wie nachstehende Tabelle zeigt. Angewandt wurde eine Lösung von Ammoniak mit 1,033 Mol. im Liter, die bei 60° einen Partialdruck $P = 61{,}1$ mm zeigt. Die angegebenen Formeln bezeichnen zugleich Grammmolekel im Liter.

	KOH	$\frac{K_2CO_3}{2}$	$KH_3C_2O_2$	$\frac{K_2C_2O_4}{2}$	KCl	$NaOH$	$\frac{Na_2CO_3}{2}$	$NaH_3C_2O_2$
$P_1 =$	80,2	78,2	75,5	74,9	68,8	76,4	75,0	71,8

	$NaHCO_3$	$NaCl$	$LiHCO_3$	$LiCl$	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$CaCl_2$
$P_1 =$	69,7	65,5	64,3	58,3	63,2	58,9	53,9

Die Salze sind geordnet nach der Stärke der Säuren und die Einwirkung der Salze auf das Ammoniak kann dargestellt werden durch die algebraische Summe $P_1 - P = \pm O - K$. K — die für die Säuren charakteristische Größe, ist stets negativ, während O — diejenige für die Basen, nur für schwache Basen negativ ist. Für die Glieder ein und derselben Reihe von Verbindungen findet Verfasser die Regel der Moduln anwendbar. Aus den angegebenen Daten läßt sich auch die Veränderung der Löslichkeit des Ammoniaks durch Zusatz von Salzen zu reinen, wässerigen Lösungen berechnen und es ergibt sich, daß sie weit mehr abnimmt, als die nach der Regel der Moduln berechnete ergeben würde. Es liegen eben hier nicht nur mechanische, sondern auch chemische

[1]) J. physic. Chem. 1, 707—713; JB. f. 1897, S. 268. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 35; 14, 507; JB. f. 1893, S. 424; f. 1894, S. 631. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 985—1008. — [4]) Vorstehendes Referat.

Ursachen zugrunde, die in der Stärke der Säuren und Basen ihren Ausdruck finden. Letztere wird durch die Einwirkung von Ammoniak auf die Salze charakterisiert. Die Eigenschaften der freien Säuren und Basen sind in den Salzen gewissermaßen noch vorhanden. Nur das Ammoniak selbst, eine im freien Zustande schwache Base, scheint eine Ausnahme zu bilden, da es in reinen Salzen als starke Base auftritt, wie nachstehende Daten erkennen lassen.

	LiCl	NH_4Cl	NaCl	KCl
$P_1 =$	58,3	63,1	65,5	68,8
$M =$	42,5	53,5	58,5	74,5

Doch erklärt Verfasser diese Erscheinung durch die Unvollständigkeit der Reaktion $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$. Stellen wir den obigen Daten die nachstehenden gegenüber:

	KCl	KNO_3	KBr	KJ
$P_1 =$	68,8	66,9	66,7	63,5
$M =$	74,5	101,1	119,1	166

so ist ersichtlich, daß in ersteren die Partialdrucke mit steigendem Molekulargewicht und Stärke der Base steigen, in letzteren dagegen fallen. Während aber bei den Kaliumsalzen der Unterschied der Einwirkung des Chlorids und Nitrates deutlich zutage tritt, ist das bei den entsprechenden Strontiansalzen nicht mehr der Fall. Somit sind die Schlüsse, die man aus der Einwirkung des Ammoniaks auf verschiedene Salze in bezug auf die Stärke der Basen und Säuren ziehen kann, nur bedingt, da beide sich gegenseitig beeinflussen. Ähnliche Verhältnisse findet Verfasser beim $Hg(CN)_2$, das er gleichfalls untersucht. Während das Quecksilberoxyd der Blausäure gegenüber eine weit stärkere Base ist als die Alkalien, nimmt es bei der Einwirkung des Cyanids auf Ammoniak die Stelle zwischen den alkalischen Erden und den schwachen Basen ein. P_1 ist hier 51,26 (0,216 Mol. im Liter). Ferner ergeben die Messungen, daß die molekulare Erhöhung des Partialdruckes $(P_1 - P)/n$ mit der Zunahme der Konzentration wächst, statt zu fallen, wie es die Theorie der elektrolytischen Dissoziation verlangen würde. Auch Löslichkeitsbestimmungen von Salzen sind ausgeführt worden, sowohl in reinem Wasser (S) als auch in ammoniakalischem (S^1) (3,098 Mol. im Liter) bei 20°.

	$Ca(OH)_2$	$KClO_3$	K_2SO_4	$Hg(CN)_2$
S	1,344	65,6	105,7	92,99 im Liter
S^1	0,807	52,5	45,2	204,3 „ „

Verfasser schließt seine Abhandlung mit einer längeren Diskussion über die beiden Theorien der Salzlösungen und kommt dabei zu Resultaten, die zugunsten der Hydrattheorie sprechen, doch kann an dieser Stelle hierauf nur hingedeutet werden. *Lj.*

H. C. Jones und Kenjiro Ota. Beiträge zur Kenntnis der wässerigen Lösungen von Doppelsalzen. II. Chloride[1]). — Die Untersuchung der wässerigen Lösungen von *Doppelsalzen*, im speziellen von *Doppelsulfaten (Alaunen)* wurde bereits früher von Jones und Mackay[2]) in Angriff genommen. Die Messungen der Leitfähigkeiten und der Gefrierpunkte von Lösungen der einzelnen Sulfate und ihrer Gemische ergaben, daß *Leitfähigkeit* und *Gefrierpunktserniedrigung* der gemischten Lösungen stets kleiner war als die Summe dieser Größen in den entsprechenden Einzellösungen. Diese Differenz war besonders bei höheren Konzentrationen bemerklich; sie verschwand mit zunehmender Verdünnung. Da nun Macgregor und Archibald[3]) ein Verfahren gelehrt haben, die Leitfähigkeit von gemischten Lösungen nicht miteinander zu Doppelverbindungen zusammentretender Salze zu berechnen, so konnte die Größe der infolge *Doppelsalzbildung* eintretenden Abweichungen auch quantitativ ausgewertet werden. Jones und Mackay hatten auch bereits das *Doppelchlorid*, $2KCl.ZnCl_2 + H_2O$, untersucht, die bisher noch nicht publizierten Resultate werden zunächst von Jones und Ota mitgeteilt. Weiterhin wurden die Versuche ausgedehnt auf die Verbindungen: KCl und $CdCl_2$, NaCl und $AlCl_3$, NH_4Cl und $HgCl_2$. Es ergab sich, daß durchweg die erwähnte *Differenz in den Leitfähigkeitswerten* bei den Doppelchloriden größer war als bei den Doppelsulfaten. Während sie dort nur wenige Prozente betrug, erreichte sie bei $KCl + ZnCl_2$ 40 Proz., bei $KCl = CdCl_2$ 26 Proz., bei NaCl $+ AlCl_3$ 13 Proz., bei $HgCl + NH_4Cl$ 12 Proz. des Wertes. Es ist also bei den Doppelchloriden ein weit größerer Anteil der Salzmengen iu Gestalt von Doppelsalz in der Lösung. Dies entspricht auch der Anschauung von Remsen, nach welcher die *Doppelchloride festere Verbindungen* bilden, die der dissoziierenden Kraft des Wassers besser widerstehen *als die Doppelsulfate.* *R.*

H. C. Jones und N. Knight. Beiträge zur Kenntnis der wässerigen Lösungen von Doppelsalzen. III. Chloride und Bromide[4]). — Die Arbeit ist eine Fortsetzung der von Jones in Ge-

---

[1]) Amer. Chem. J. **22**, 5—14. — [2]) Daselbst **19**, 83; JB. f. 1897, S. 336. — [3]) Phil. Mag. **46**, 509; JB. f. 1898, S. 161. — [4]) Amer. Chem. J. **22**, 110—141.

meinschaft mit Mackay und mit Ota (vergl. vorstehendes Referat) begonnenen Untersuchungen über die Frage, ob die *Doppelsalze* als solche in Lösungen bestehen, oder ob sich die gemeinschaftlichen Lösungen von mehreren *Chloriden* u. s. w. wie echte Mischungen verhalten. Im zweiten Falle würden die Leitfähigkeit und die Gefrierpunktsdepression sich als die Summe der entsprechenden Faktoren in den Einzellösungen darstellen, oder falls letztere nicht genau *isohydrisch* sind, nur geringe Abweichungen zeigen. Im ersten Falle jedoch bleiben die erwähnten Eigenschaften weit hinter den berechneten Summen zurück, um so mehr, je größere Mengen Doppelsalz in Lösung bestehen. Untersucht wurden Lösungen der Doppelsalze: $2\,NaCl, ZnCl_2 + 3\,H_2O$; $NH_4Cl, MgCl_2 + 6\,H_2O$; $KCl, MgCl_2 + 6\,H_2O$; $SrCl_2, 2\,CdCl_2 + 7\,H_2O$. Bei dem *Na-Zn-Chlorid* war die *Differenz* zwischen der beobachteten Leitfähigkeit und der berechneten Summe der Leitfähigkeiten auffallend groß, größer noch als Jones und Ota für das K-Zn-Chlorid fanden. Die Differenz nimmt jedoch mit der Konzentration rasch ab und verschwindet bei 0,002- bis 0,0015-Normalgehalt. Bei den *Magnesiumdoppelchloriden* ist sie weit kleiner, und noch kleiner bei dem *Cd-Sr-Chlorid.* Hier ist dagegen das Doppelsalz anscheinend noch in sehr großen Verdünnungen beständig. Um aus den Leitfähigkeitsdifferenzen die *Größe der Doppelsalzbildung* abschätzen zu können, war es nötig zu bestimmen, wie groß der gegenseitige Einfluß zweier Chloride (Dissoziationsrückgang u. s. w.) ist, die kein Doppelsalz miteinander bilden. Als solches Salzpaar wurde $KCl + NH_4Cl$ und $KCl + 2\,NH_4Cl$ gewählt. Eine Differenz war freilich auch hier zu konstatieren, doch war sie weit geringer als in den obigen Fällen, *wo die Existenz von Doppelmolekülen sonach als erwiesen gelten muß.* Die Messung der *Gefrierpunktserniedrigungen* war bereits von Jones und Mackay und von Jones und Ota versucht worden. Die Resultate waren jedoch nicht befriedigend. Auch Jones und Knight konnten nur feststellen, daß sich hier Nebeneinflüsse geltend machen, welche die „Differenzen" verdecken. Von *Doppelbromiden* wurden untersucht $BaBr_2, CdBr_2 + 4\,H_2O$; $KBr, CdBr_2 + {}^1/_2\,H_2O$; $2\,NaBr, 3\,CdBr_2 + 6\,H_2O$; $3\,NH_4Br, ZnBr_2$. Die Leitfähigkeitsdifferenzen waren hier sehr groß, besondes beim Ba-Cd-Bromid und beim K-Ba-Bromid. Sie bleiben hier bis zu großer Verdünnung bestehen, so daß die *Doppelbromide* als *stabiler* gelten müssen, *als die entsprechenden Chlorverbindungen.* Die Frage, ob die Doppelverbindungen wahre Doppelsalze im Ostwaldschen Sinne darstellen, oder ob sie vielmehr den komplexen

Salzen einzureihen sind, konnte nicht entschieden werden. Die hierzu erforderlichen Bestimmungen der Überführungszahlen sollen demnächst ausgeführt werden. *R.*

G. G. Henderson, Th. Workman Orr und R. J. Gibson Whitehead. Die Einwirkung einiger Säureanhydride auf Salze von hydroxylhaltigen Säuren[1]). — Die Arbeit bildet eine Fortführung der Untersuchungen von Henderson und Ewing[2]), Henderson und Prentice[3]) und von Henderson und Barr[4]). Die Aufgabe war, festzustellen, in welcher Weise die *Trioxyde* von *Molybdän* und *Wolfram* und die *Dioxyde* von *Silicium*, *Titan* und *Zinn* auf die *primären Alkalisalze* einiger typischer *Hydroxylsäuren* einwirken, wie *Citronensäure*, *Äpfelsäure*, *Schleimsäure*, *Milchsäure* und *Weinsäure*. Es ergab sich, daß alle diese Oxyde mit alleiniger Ausnahme des *Siliciumdioxydes* dann Salze vom Typus des *Brechweinsteins* bilden. Über die *Konstitution* derselben konnte ein Aufschluß aus der Tatsache gewonnen werden, daß eine deutlich erkennbare Beziehung besteht zwischen der *Zahl* der in der betreffenden *Säure* vorhandenen *OH-Gruppen* und der *Valenz der oxydischen Radikale*. *Milchsäure*, *Chromsäure*, *Äpfelsäure*, die nur eine Hydroxylgruppe enthalten, bilden mit dem zweiwertigen Radikal MoO_2 nur Verbindungen, in welche zwei Säuremoleküle eintreten. Weinsäure enthält zwei Hydroxyle und bildet mit dem einwertigen BO zwei Reihen, mit einem und mit zwei BO-Radikalen. Die Schleimsäure (vier Hydroxyle) bildet analog zwei Reihen mit MoO_2 und $2\,MoO_2$. Daß die Anwesenheit von OH-Gruppen dringend notwendig ist, erhellt auch daraus, daß mit primären *Succinaten* und *Oxalaten* selbst As_2O_3 und Sb_2O_3 keine Verbindung eingingen. Es handelt sich sonach hier gewiß *nicht* um *Doppelsalze*, in denen die Radikale BO, SbO, MoO_2 u. s. w. als metallische Substituenten des *Wasserstoffs* der Carboxylgruppen anzusehen sind. Die einfachste Annahme ist die, daß die Oxydgruppen den Wasserstoff des Alkoholhydroxyls ersetzen, so daß z. B. die Formel der *Molybdänmilchsäure* sein würde: $HOOC(CH_3)HC{-}O{-}MoO_2{-}O{-}CH(CH_3)COOH$. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß der Verlauf der Umsetzungen sehr an die *Esterbildung* erinnert, und daß die Salze leicht durch Wasser *hydrolysiert* werden. Eine andere Konstitutionshypothese, nach welcher der Brechweinstein angesehen wird als das Kalisalz einer

[1]) Chem. Soc. J. 75, 542—558. — [2]) Daselbst 67, 102; JB. f. 1895, S. 626. — [3]) Chem. Soc. J. 67, 1030; JB. f. 1895, S. 627. — [4]) Chem. Soc. J. 69, 1451; JB. f. 1896, S. 165, 803.

unstabilen Säure, $C_4H_4O_6$=Sb–OH, ist von Clarke[1]) aufgestellt. Obgleich diese Anschauung nicht direkt zu widerlegen ist, hat sie doch weniger Wahrscheinlichkeit für sich, als die oben geäußerte. *R.*

S. M. Jörgensen. Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. XI. Mitteilung[2]). — In dieser Arbeit bespricht Verfasser zuerst fast alle neueren Arbeiten über Metallammoniaksalze und betrachtet ihre Ergebnisse im Lichte der älteren und der Wernerschen Theorie, findet aber dadurch keine Veranlassung, die ältere Theorie aufzugeben; diese scheint ihm im Gegenteil in wesentlichen Punkten nicht geringe Vorzüge zu haben. — Weiter werden mehrere Verhältnisse allgemeinerer Natur behandelt, wo Werners Theorie der älteren gegenüber erhebliche Schwächen aufzuzeigen scheint. — Werner hat schon früh großes Gewicht auf die Leitfähigkeit der Metallammoniaksalze gelegt; er kommt in seinen theoretischen Auseinandersetzungen immer darauf zurück, daß seine Untersuchungen über die Leitfähigkeit dieser Salze und über die Zahl der in den Metallammoniakverbindungen vorhandenen Ionen Auskunft gegeben und dadurch eine direkte Konstitutionsbestimmung geliefert haben. Gegen diese Darstellung der Sachlage protestiert Jörgensen ernstlich. Er teilt eine Reihe Versuchsresultate mit, welche Emil Petersen bei seinen Untersuchungen über den osmotischen Druck und die Leitfähigkeit erhalten hat; diese Bestimmungen wurden mit Dichlorid, Platosemidiaminchlorid, Platosemidiäthylendiaminchlorid, Platinsemidiaminchlorid und Platinaminchlorid ausgeführt. Seine Versuchsresultate scheinen mit Werners Theorie unvereinbar zu sein. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die umfangreiche Originalabhandlung hingewiesen werden. *Cr.*

A. Werner. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XV. Abhandlung. Über Chlorosalze[3]). — Verbindungen zweiter Ordnung sind solche, die durch Vereinigung von Verbindungen erster Ordnung (einfacher Moleküle, wie Oxyde, Chloride, Bromide, Sulfide u. s. w.) entstehen. Wie sich zwei Oxyde, z. B. K_2O und SO_3, miteinander vereinigen unter Bildung eines Salzes, Kaliumsulfat, genau so vereinigen sich die beiden Chloride KCl und $AuCl_3$, indem eine neue Verbindung entsteht: $K_2O + SO_3 = K_2O.SO_3$; $KCl + AuCl_3 = KCl.AuCl_3$; Kaliumgoldchlorid ist unbedingt ebensowohl ein Salz als Kaliumsulfat;

---

[1]) Amer. Chem. J. 2, 319; JB. f. 1880, S. 805. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 109—157. — [3]) Daselbst, S. 158—178.

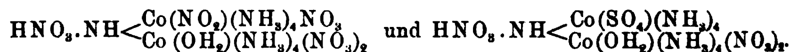
das letztere ist ein Sauerstoffsalz, das erstere ein Chlorosalz. Sämtliche Verbindungen zweiter Ordnung müssen als gleiche Konstitution darbietende und nach denselben Gesetzen sich bildende chemische Verbindungen in eine Klasse eingeordnet werden, wodurch sich für die oben erwähnten Beispiele folgende Strukturformeln ergeben:



Bei den vom Verfasser angestellten Betrachtungen der zahlreichen Chlorosalze beschränkt er sich auf die bis jetzt am eingehendsten untersuchten Alkalisalze und Ammoniumsalze. Für die meisten der dissoziierten Chloride sind die positiven Ionen nicht als solche, sondern mit Wasser verbunden in der Lösung vorhanden. Da unter diesen Umständen manche Chloride die Fähigkeit, Chlorosalze zu bilden, nicht besitzen, und andererseits eine Dissoziation des als Säureanhydrid wirkenden Chlorids schon an sich einer Zerlegung des Chlorosalzes gleich kommt, so ist es klar, daß man die Chlorosalze in diesen Fällen nur unter solchen Bedingungen darstellen kann, unter denen einerseits die Hydratbildung, andererseits die elektrolytische Dissoziation möglichst verhindert werden. Daher müssen viele Chlorosalze auf trockenem Wege, andere in alkoholischen oder anderen organischen Lösungen dargestellt werden. In den meisten Fällen ermöglicht man ihre Bildung dadurch, daß man durch Sättigen der Lösungen mit Chlorwasserstoff oder durch Arbeiten in konzentrirten Salzsäurelösungen die schädlichen Wirkungen des Wassers zurückdrängt; die Salzsäure vermindert die Dissoziation der Chloride, dehydratisiert viele derselben und vermindert sehr oft die Löslichkeit der Chlorosalze. Verfasser ordnet übersichtlich die Elemente, deren Chloride als Säureanhydride wirken können, nach ihrer Wertigkeit in Klassen und gibt eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Chlorosalze. Daraus ergeben sich verschiedene Gesichtspunkte für die Beurteilung dieser Verbindungen. Unter anderem fällt es sofort auf, daß bei sämtlichen Chloriden die Grenze der Säure- bezw. Salzbildung dann erreicht wird, wenn die Zahl der Chloratome im Säureradikal gleich 6 geworden ist. Dies geht aus der Zusammensetzung der von den zweiwertigen Elementen Cadmium und Blei, von den dreiwertigen Elementen Thallium, Chrom, Eisen, Iridium, Osmium, Rhodium und der von allen vierwertigen Elementen sich ableitenden Chlorosalze klar hervor. Die Zahl 6 erscheint als eine Grenzzahl, deren Bedeutung darin zu suchen ist,

daß nicht mehr Chloratome in den Sphären, welche die in Betracht kommenden Atome umgeben, Platz haben. — Da in den Salzen der Kaliumgruppe nur ausnahmsweise Hydratwasser durch diese Metalle direkt gebunden wird, während sich Natrium und Lithium davon abweichend verhalten, müssen die Wassermoleküle in den wasserhaltigen Salzen der Kaliumgruppe ausschließlich durch den als Säurerest wirkenden Atomkomplex gebunden werden, und zwar sollte die Zahl der in solchen Chlorosalzen enthaltenen Wassermoleküle und Chloratome zusammen sechs nicht überschreiten. Dieser letzten Forderung genügen eine ganze Reihe Chlorosalze nicht. Verfasser sucht aber diese Abweichungen zu erklären. *Cr.*

A. Werner. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVI. Mitteilung. Über komplexe Kobaltammoniakverbindungen. Unter Mitwirkung von F. Steinitzer und K. Rücker[1]). — Von den Imidodikobaltverbindungen $[HN:CO_2(NH_3)_6]X_4$ und $[HN:CO_2(NH_3)_8]X_4$, leiten sich, wie früher nachgewiesen, durch Zutritt eines Moleküls salpetriger Säure oder des Schwefelsäurerestes SO_4H neue Verbindungsreihen ab, in denen die Säureradikale NO_2 und SO_4 in direkter Bildung mit einem Kobaltatom stehen und der Wasserstoff der salpetrigen Säure bezw. des Restes SO_4H an den Stickstoff der Imidogruppe unter Bildung eines ammoniumähnlichen Komplexes getreten ist. Diese Art der Bildung derivierter Verbindungsreihen kann als intramolekulare Salzbildung aufgefaßt werden. Man kann diese Verbindungen als *Acidoimidodikobaltsalze* auffassen, deren Imidogruppe durch den Zutritt eines Moleküls Säure in eine ammoniumsalzähnliche Gruppierung verwandelt worden ist:



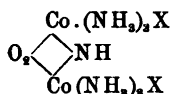
$$HNO_3.NH<{Co(NO_2)(NH_3)_4NO_3 \atop Co(OH_2)(NH_3)_4(NO_3)_2} \text{ und } HNO_3.NH<{Co(SO_4)(NH_3)_4 \atop Co(OH_2)(NH_3)_4(NO_3)_2}.$$

Solche Verbindungen sind jedoch nur dann existenzfähig, wenn ein Säurerest in direkter Bindung mit einem Kobaltatom steht. Auf Grund der oben angeführten Formulierungen ist es möglich, die Fähigkeit dieser Verbindungen, unter der Einwirkung von Wärme oder von wässerigem Ammoniak einen, und nur einen der als Ionen wirkenden Säurereste abzuspalten, durch Austritt der an die Imidogruppe angelagerten Säure zu erklären, wie näher erörtert wird. Der experimentelle Teil beschäftigt sich mit zwei neuen Reihen von komplexen Kobaltiaksalzen, von welchen die

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 21, 96—115.

eine als „grüne Reihe", die andere als „schwarze Reihe" vorläufig bezeichnet wird. Die Konstitution dieser Verbindungen ließ sich noch nicht sicher beweisen. Als Ausgangsmaterial für die grüne Reihe diente das bei der Umwandlung des rohen Melanochlorids in Nitrat nach Abscheidung des granatrot gefärbten Imidotetraquohexaminsalzes auskristallisierende dunkelgrüne Nitrat. Den Salzen dieser Reihe wird auf Grund ihrer Zusammensetzung und ihres allgemeinen Verhaltens die Konstitution



beigelegt, und sie werden als *Ozoimidohexamindikobaltsalze* bezeichnet. Die Bildung des Ausgangsproduktes der schwarzen Verbindungsreihe, ein unlösliches schwarzes Chlorid, erfolgt bei der Zersetzung von Oxykobaltaminnitrat durch Wasser; durch Versetzen der dabei entstandenen Lösung mit Salzsäure scheidet sich das neue Chlorid nach einiger Zeit in geringer Menge ab (10 kg Kobaltnitrat lieferten nur 40 g Ausgangsmaterial). I. *Sulfatoimidooctamindikobaltsalze.* Das *Chlorid*, $(NH_3)_4SO_4Co-NH-Co(OH_2)(NH_3)_4Cl_2 + 2H_2O$. Durch sechsmaliges Verreiben des Nitrates der Hydrosulfatoimidooctaminreihe mit Salzsäure wurde ein rein violettes, seidenglänzendes Salz erhalten, welches nach Umkristallisation und Erhitzen auf 110° 1 Mol. Salzsäure verlor und dabei die Verbindung $HN:Co_2(NH_3)_8SO_4Cl_2 + 2H_2O$ lieferte. — Das *Nitrat*, $(NH_3)_4SO_4Co-NH-Co(OH_2)(NH_3)_4(NO_3)_2 + 2H_2O$, durch Verreiben von reinem Hydrosulfatoimidooctaminnitrat mit konzentriertem Ammoniakwasser, Filtrieren und Trocknen erhalten, ist heller violett als das Ausgangsmaterial. — II. *Nitratoimidohexaminsalze.* Das *Nitrat*, aus Tetraquoimidohexamindikobaltinitrat durch Lösen in warmem Wasser und Versetzen der Lösung mit rauchender Salpetersäure erhalten, bildet gelbbraune Kristallblätter. Das *Chlorid* wird aus der wässerigen Lösung des Nitrates durch vorsichtiges Versetzen mit Salzsäure in seideglänzenden, zarten, rotgelben Blättchen ausgefällt, die schnell abzufiltrieren sind. — III. *Ozoimidohexamindikobaltisalze* (grüne Reihe), $[O_2.HN:Co_2(NH_3)_6]X_3$. Das *Nitrat*, aus rohem Melanosalz erhalten, kristallisiert in dunkelgrünen Blättchen, welche zahlreiche Zwillingsverwachsungen aufweisen, ziemlich leicht löslich; aus der Lösung fällt Salzsäure ein sehr schwer lösliches Chlorid, Bromwasserstoffsäure ein entsprechendes Bromid. Das *Chlorid* bildet ein dichtes, schwarzes, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Kristallpulver;

es kann aus heißem Wasser durch Zusatz von etwas Salzsäure umkristallisiert werden und bildet dann sehr kleine, braunschwarze Kristalle. — IV. *Diazotriimidodekamintetrakobaltverbindungen.* (Schwarze Reihe.) Das *Chlorid*, $O_4(HN)_3Co_4(NH_3)_{16}Cl_8 + 2H_2O$, wird aus dem rohen, schwarzen Chlorid erhalten, welches sich beim Zersetzen von Oxykobaltaminnitrat durch Wasser und Versetzen der Lösung mit Salzsäure bildet. Das rohe Chlorid wird mittels Silbernitrat in das Nitrat übergeführt und dieses dann in Lösung mit Salzsäure gefällt werden. Tiefschwarzes, glänzendes, kristallinisches, in kaltem Wasser wenig, in heißem leichter lösliches Pulver. — Das *Bromid*, aus der Lösung des Nitrates durch Versetzen mit Bromwasserstoffsäure erhalten, bildet ein schwarzes, glänzendes Kristallpulver. — Das *Nitrat*, aus dem Chlorid und Silbernitrat erhalten, bildet schöne, pechschwarze Kristalle, die in ihrem Aussehen an Tetraedrit-Kristalle erinnern. *Cr.*

A. Werner. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVII. Mitteilung. Über Oxalatodiäthylendiamin-Kobaltisalze. Von A. Vilmos[1]). — Die Untersuchung der in dieser Arbeit beschriebenen Oxalatodiäthylendiaminokobaltisalze sollte die Erforschung der Isomerieverhältnisse bei Verbindungen mit dem Radikal $\left(Co\begin{matrix}X_2\\A_4\end{matrix}\right)$ dienen. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze dient das 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid, $\left(Co\begin{matrix}Cl_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl$, welches durch Erhitzen mit Oxalsäure in Oxalatodiäthylendiaminkobaltchlorid umgewandelt wird. Die neue Verbindungsreihe unterscheidet sich von den entsprechenden Ammoniakverbindungen durch ihre gelbrote bis braunrote Farbe und dadurch, daß mehrere Salze der neuen Reihe Kristallwasser enthalten, während die entsprechenden Salze der Ammoniakreihe wasserfrei sind. Die Oxalsäure ist äußerst fest gebunden und durch die gewöhnlichen Reagenzien nicht nachweisbar. *Oxalatodiäthylendiamindikobaltichlorid*, $\left(Co\begin{matrix}C_2O_4\\en_2\end{matrix}\right)Cl + 3H_2O$, wird wie oben angeführt erhalten; durch drei- bis viermaliges Verreiben des rohen Salzes mit möglichst konzentrierter Salzsäure erhält man das reine Chlorid, welches aus Wasser in Form dünner Blätter oder rubinroter, tafelförmiger, vierseitiger Prismen kristallisiert. In kaltem Wasser mäßig, in heißem leicht löslich; läßt sich ohne Zersetzung auf 130° erhitzen; wird von

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 21, 145—158.

konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte nicht zerstört. Die Reaktionen der Verbindung mit verschiedenen Reagenzien sind angegeben. Das *Chloromercurat*, $\left(\mathrm{Co}^{\mathrm{C_2O_4}}_{\mathrm{en_2}}\right)\mathrm{HgCl_3}$, aus dem Chlorid und Quecksilberchlorid erhalten, bildet rote, glänzende Blättchen, die in Wasser anscheinend unlöslich sind. Das *Chloroaurat*, $\left(\mathrm{Co}^{\mathrm{C_2O_4}}_{\mathrm{en_2}}\right)$ $\mathrm{AuCl_4}$, in analoger Weise erhalten, bildet einen hell orangegelben, pulverigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Die *freie Base*, $\left(\mathrm{Co}^{\mathrm{C_2O_4}}_{\mathrm{en_2}}\right)\mathrm{OH}$, aus dem Chlorid, Silberoxyd und Wasser erhalten, bildet mit Wasser eine kirschrote Lösung und reagiert stark alkalisch. Die Lösung ist sehr beständig. Das *Bromid*, $\left(\mathrm{Co}^{\mathrm{C_2H_4}}_{\mathrm{en_2}}\right)\mathrm{Br}$, aus der freien Base und Bromwasserstoffsäure erhalten, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, kristallisiert aber aus heißem Wasser in dunkelroten Blättchen. Das *Jodid*, in gleicher Weise erhalten, stellt zinnoberrot gefärbte, glänzende Kristallblättchen dar. Das *Rhodanat*, aus einer konzentrierten kalten Lösung des Chlorids und Rhodankaliums erhalten, bildet einen dunkelroten, kristallinischen Niederschlag, welcher durch Umkristallisieren aus viel heißem Wasser dunkelrote, stark glänzende Kristalle liefert. Das *Nitrat*, aus dem Chlorid und Silbernitrat erhalten, läßt sich aus der Lösung oberhalb 30° wasserfrei, unterhalb 30° mit $2\,\mathrm{H_2O}$ erhalten. Das wasserfreie Nitrat bildet dunkelrote, körnige Kristalle, das wasserhaltige blaßrote, dünne, lange, biegsame Nadeln. In der Wärme ist das Salz in Wasser ziemlich leicht löslich; bei 0° sehr schwer löslich (1:400). Das *Bisulfat*, $\left(\mathrm{Co}^{\mathrm{C_2O_4}}_{\mathrm{en_2}}\right)\mathrm{SO_4H} + \mathrm{H_2O}$, aus der Base durch Übersättigung mit Schwefelsäure erhalten, bildet einen zinnoberroten Niederschlag, welcher in Wasser wenig, noch schwieriger in verdünnter Schwefelsäure löslich ist. Wird das Bisulfat mit der freien Base neutralisiert, so entsteht das *neutrale Sulfat*, $\left(\mathrm{Co}^{\mathrm{C_2O_4}}_{\mathrm{en_2}}\right)_2\mathrm{SO_4} + 4\,\mathrm{H_2O}$, welches in Wasser leicht löslich ist. Große, braunrote Kristalle. Das *Oxalat*, $\left(\mathrm{Co}^{\mathrm{C_2O_4}}_{\mathrm{.en_2}}\right)_2\mathrm{C_2O_4}$ $+ 2\,\mathrm{H_2O}$, aus der Base und Oxalsäure erhalten, kristallisiert in matt rosafarbenen, langen Nadeln, die leicht löslich in Wasser sind.

Cr.

A. Werner. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVIII. Mitteilung. Über Äthylendiamin- und Propylen-

diaminverbindungen von Salzen zweiwertiger Metalle. Experimentell bearbeitet von W. Spruck, W. Megerle und J. Pastor[1]. — Zur Untersuchung der Metalliaksalze zweiwertiger Metalle wird es möglich sein, die bei den entsprechenden Verbindungen dreiwertiger Metallsalze mit vielem Erfolg benutzten physikalisch-chemischen Methoden anzuwenden. Die bis jetzt gewonnenen Resultate lassen den Schluß zu, daß sich auf diesem neuen experimentellen Gebiete die vollständige Analogie der Metallammoniake mit den Hydraten mit aller Schärfe wird nachweisen lassen. — Da die Ammoniakadditionsprodukte sich wegen ihrer zu geringen Beständigkeit in wässeriger Lösung als ungeeignet erwiesen, wurden anstatt Ammoniak Äthylendiamin und 1,2-Propylendiamin (mit „en" und „pn" bezeichnet) zur Anlagerung an die Metallsalze verwandt. Die Untersuchung umfaßt Nickel-, Kupfer-, Zink-, Cadmium-, Kobalto- und Platosalze und die erhaltenen Metallaminsalze enthalten höchstens 3 Mol. Äthylendiamin auf 1 At. Metall. Sie fallen in drei Gruppen, je nachdem 3, 2 oder 1 Mol. Diamin sich an 1 Mol. Metallsalz anlagern. — Nach der Anzahl der Diaminmoleküle — drei oder zwei —, mit welchen die Metallsalze sich im Maximum vereinigen, fallen sie in zwei Klassen. Die Platosalze vereinigen sich höchstens mit 2 Mol. Diamin; der Unterschied zwischen den beiden Klassen ist weit tiefgreifenderer Natur, als dies durch die stöchiometrische Zusammensetzung angegeben wird. Von den Verbindungen, welche drei Diaminmoleküle enthalten, kristallisieren nicht weniger als sechs mit 2 Mol. Wasser und eine mit 1 Mol. Wasser. Das Wasser ist wenig fest gebunden und läßt sich durch Äthylendiamin nicht ersetzen. Da das Triäthylendiaminkobaltchlorid, $(Coen_3)Cl_3$, mit 3 Mol. Wasser kristallisiert, während das Hexaminkobaltchlorid, $Co(NH_3)_6Cl_3$, wasserfrei ist, scheint der den Äthylendiaminverbindungen charakteristische Wassergehalt in bestimmter Abhängigkeit zur Zahl einwertiger Säurereste zu stehen, die durch das komplexe Radikal gekettet werden; man kann annehmen, daß zwischen jede Bindung eines Säurerestes mit dem komplexen Metalldiaminradikal sich ein Wassermolekül eingeschoben habe. Bezüglich der übrigen Einzelheiten in dem theoretischen Teile der Arbeit muß auf die Originalabhandlung hingewiesen werden. Experimentell sind folgende Verbindungen untersucht worden: I. *Hexaminsalze* $(MeA_6)X_2$. — A. *Triäthylendiaminnickelsalze. Triäthylendiaminnickelsulfat*, $(Nien_3)SO_4$, aus 1 Mol. Nickelsulfat und 3 Mol. Äthylendiamin

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 21, 201—242.

erhalten; nach Umkristallisation bildet es schöne, nadelförmige Kristalle; die molekulare Leitfähigkeit bei 1000 Litern ist 224,4. Das Salz ist vollständig unzersetzt in Wasser löslich. Das *Nitrat* kristallisiert im Vakuum in dunkelvioletten Tafeln und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Es ist in Lösung in die drei Ionen $(Coen_3)$ und $2NO_3$ dissoziiert. Das *Chlorid* kristallisiert mit 2 Mol. Wasser in kleinen, violetten, säulenförmigen Kristallen, die in Wasser leicht löslich sind. Das *Bromid* hat ebenfalls 2 Mol. Wasser und bildet violette, scharfkantige Blätter, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich sind. Das *Jodid* hat 1 Mol. Wasser und bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, rotviolette, prismatische bis plattenartige Kristalle. Das *Chloroplatinat*, $(Nien_3)PtCl_6$, aus dem Chlorid mit Platinchlorid erhalten, bildet einen in Wasser ganz unlöslichen, braungelben Niederschlag. — B. *Tripropylendiaminnickelverbindungen*, $(Nipn_3)X_2$. Ausgangsprodukt: das Sulfat. Die Löslichkeit dieser Verbindungen weicht außerordentlich von derjenigen bei den Nickelverbindungen ab. Das *Sulfat*, aus Nickelsulfat und der berechneten Menge Propylendiamin erhalten, kristallisiert aus heißem Wasser und bildet ein pfirsichblütenfarbenes, mikrokristallinisches Pulver. Das *Chlorid* hat 2 Mol. Wasser, es entsteht aus dem Sulfat durch Versetzen seiner konzentrierten Lösung mit konzentrierter Chlorkaliumlösung und bildet eine rotviolette Kristallmasse, die doch kaliumhaltig ist. Rein wird es aus dem Sulfat und Chlorbaryum erhalten. Schöne, blätterige, rotviolette Kriställchen, in Wasser mit violettrosa Farbe löslich. Das *Bromid*, aus dem Sulfat und Bromkalium erhalten, kristallisiert in hell rotvioletten, glänzenden, flachen Nädelchen mit $2H_2O$. Das schwer lösliche *Jodid*, in analoger Weise erhalten, kristallisiert aus sehr verdünnten, heißen Lösungen beim Erkalten in rotvioletten, nadeligen Kristallen mit $2H_2O$. Das *Rhodanid* ist in Wasser ziemlich schwer löslich und bildet wasserfreie, rotviolette Kristallnadeln. Das *Cyanid* bildet wasserfreie, hell rosa gefärbte Nadeln, die in kaltem Wasser unlöslich, in heißem schwer löslich sind. — C. *Triäthylendiaminkupfersalze*, $(Cuen_3)X_2$. Diese Verbindungen sind von allen untersuchten, der Hexaminreihe zugehörigen Verbindungen die unbeständigsten; das dritte Äthylendiaminmolekül wird beim Auflösen in Wasser abgespalten. Das *Sulfat*, aus einer konzentrierten Lösung von Kupfersulfat und Äthylendiamin erhalten, läßt sich nur aus ganz konzentrierten Lösungen umkristallisieren. Schöne, rein blaue Nadeln. Das *Nitrat* bildet blauviolette, stark glänzende Kristallblättchen mit $2H_2O$. — D. *Triäthylendiaminzinksalze*, $(Znen_3)X_2$.

Das *Sulfat*, beim Fällen einer Lösung von Zinksulfat mit Äthylendiamin als weißes Kristallmehl erhalten, kristallisiert aus Wasser in wasserfreien, derben Nadeln. In Lösung findet eine normalelektrolytische Dissoziation statt. Das *Nitrat* bildet dicke, farblose, wasserfreie Nadeln, die sehr hygroskopisch sind; das Salz ist in wässeriger Lösung in drei Ionen dissoziiert. Das *Chlorid* bildet flache, verzerrte, ziemlich leicht lösliche Kristalle, das *Bromid* ziemlich große, tafelförmige Kristalle, die in Wasser bedeutend weniger löslich sind. Die Löslichkeit des *Jodids* ist geringer als diejenige des Bromids. — E. *Triäthylendiamincadmiumsalze*, $(Cden_3)X_2$. Das *Sulfat*, aus einer Lösung von Cadmiumsulfat, die 3 Mol. Äthylendiamin enthält, bei genügender Konzentration erhalten, bildet büschelartig angeordnete, glänzende, spitze, nie sehr große Prismen, die in heißem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem sind. Das *Nitrat* bildet schöne, weiße, starke, hygroskopische Kristalle, das *Chlorid* weiße, nadelförmige Kristalle, die in Wasser leicht löslich sind, das *Bromid* tafelartige, etwas weniger leicht lösliche Kristalle und das *Jodid* gut ausgebildete, dicke, prismatische Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich sind. Diese sämtlichen Salze sind wasserfrei. — F. *Triäthylendiaminkobaltsalze*, $(Coen_3)X_2$. Das *Sulfat* ist gelblich-fleischfarben und kann wegen der leichten Oxydierbarkeit nicht umkristallisiert werden. — II. *Tetraminsalze*, $(MA_4)X_2 + aq$. A. *Diäthylendiaminnickelsalze*. Das *Bromid* enthält $2H_2O$ und wird aus Nickelbromid und 2 Mol. Diamin erhalten; es ist blätterig kristallinisch, in Wasser sehr leicht löslich. Durch Einwirkung von Cyankalium liefert es Triäthylendiaminnickelbromid. Das *Jodid* bildet graublaue, undeutliche, kleinblätterige Kristallaggregate mit $2H_2O$ und ist sehr leicht löslich. Das *Rhodanid*, $(Nien_2)(SCN)_2$, tief blauviolette, flache, sechsseitige Platten oder eine damit isomere Verbindung, welche violettrosa gefärbte Nadeln bildet. — B. *Dipropylendiaminnickelsalze*, $(Nipn_2)X_2$. Eine konzentrierte Lösung von Nickelsulfat liefert mit 2 Mol. Propylendiamin eine dunkelblaue Lösung, welche als Ausgangsmaterial dient. Mit konzentrierter Bromkaliumlösung gibt sie nach Konzentration, Entfernung des ausgeschiedenen Kaliumsulfates und Eindunsten fast bis zur Trockne zweierlei Kristalle; die dunkelblauen Kristalle werden umkristallisiert und geben dann das *Bromid* mit $2H_2O$. Das *Rhodanid*, $(Nipn_2)(SCN)_2$, aus dem Bromid und Rhodankalium erhalten, bildet wasserfreie, violettrote Kristalle, die sich mit dunkelblauer Farbe in heißem Wasser lösen. In kaltem Wasser sehr wenig löslich. — C. *Diäthylendiaminkupfersalze*,

$\left(Cu{}^{en_2}_{(OH_2)_2}\right)X_2$. Dargestellt wurde das *Sulfat*, violettes, leicht lösliches, körnig mikrokristallinisches Salz; das *Chlorid*, große, rotblaue, leicht lösliche Kristallblätter. — D. *Platinsalze. Dipropylendiaminplatochlorid*, $(Pt\,en_2)Cl_2$, aus Kaliumplatochlorid und 2 Mol. Propylendiamin erhalten, bildet weiße, wasserhaltige Blättchen, die beim Trocknen zerfallen. Mit Silberoxyd liefert das Chlorid die freie, stark alkalische Base in Lösung. Das *Bromid*, aus der freien Base mit Bromwasserstoffsäure erhalten, bildet schneeweiße Blättchen, die wahrscheinlich 2 Mol. Kristallwasser enthalten. Das *Jodid*, in analoger Weise dargestellt, bildet undeutlich ausgebildete, sehr leicht lösliche Kristalle. — Dichlorodipropylendiaminplatinchlorid, $\left(Pt{}^{Cl_2}_{pn_2}\right)Cl_2$, aus der Platoverbindung durch Einwirkung von Chlor erhalten, bildet prismatische Kristalle. — Wendet man statt Chlor 1 Mol. Brom an, so erhält man gelbe, leicht lösliche Kristalle von *Dibromodipropylendiaminplatinchlorid*, $\left(Pt{}^{Br_2}_{pn_2}\right)Cl_2$. — *Propylendiamindiamminplatochlorid*, $\left(Pt{}^{(NH_3)_2}_{pn}\right)Cl_2$, wurde aus Propylendiamindichloroplatin, $Pt{}^{Cl_2}_{pn}$, und Ammoniak, Kochen der Mischung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches und Zusatz von Kaliumplatochlorid als *Platochloriddoppelsalz* erhalten, welches lilafarben und mikrokristallinisch ist. Wird die konzentrierte Lösung des Chlorids mit der berechneten Menge Brom und dann mit Aceton versetzt, erhält man *Dibromopropylendiamindiamminplatinchlorid*, $\left(\begin{matrix}Br\\Pt(NH_3)_2\\pn\end{matrix}\right)Cl_2$, als gelbes Kristallpulver; kristallisiert in schönen, gelben Kristallen. — III. *Diaminsalze.* A. *Nickelsalze. Tetraazoäthylendiaminnickelsulfat*, $Ni{}^{en}_{(OH_2)_4}SO_4 + 1\,H_2O$, reinblaue Tafeln oder rosettenartig angeordnete Nadeln, in warmem Wasser leicht, in kaltem langsam löslich. *Propylendiaminnickelrhodanid*, $Ni{}^{pn}_{(SCN)_2} + 1\,H_2O$, aus der Mutterlauge des Dipropylendiaminnickelrhodanids gewonnen, stellt ein grünblaues, kristallinisches Pulver dar, das in Wasser leicht löslich ist. — B. *Platinsalze. 1,2-Dichloropropylendiaminplatin*, $Pt{}^{pn}_{Cl_2}$, aus Kaliumplatochlorid und Propylendiamin erhalten, bildet nach Kristallisation aus heißem Wasser schöne,

hellgelbe Kristallnadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. — *Tetrachloropropylendiaminplatin*, $\left(Pt{}^{Cl_4}_{pn}\right)$, aus der vorgenannten Verbindung durch Einwirkung von Chlor erhalten, bildet schöne, flache, citronengelbe Kriställchen. *Cr.*

A. Werner. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XX. Mitteilung. Über Rhodanatokobaltiake und strukturisomere Salze. Experimentell bearbeitet von H. Müller, R. Klien und F. Bräunlich[1]). — Wenn das Studium der räumlichen Isomerie in der Kobaltiakreihe auf breiterer Basis durchgeführt werden soll, muß man sich nach einbasischen Säuren umschauen, die sich in ihrem Verhalten gegenüber dem Kobaltatom in den Kobaltammoniakverbindungen der salpetrigen Säure anschließen. Die Rhodanwasserstoffsäure besitzt diesen Vorzug. Die Untersuchung umfaßt vier Rhodanatokobaltiakreihen: *Rhodanatopentaminsalze*, $\left[Co{}^{SCN}_{(NH_3)_5}\right]X_2$, *Nitritorhodanatotetraminverbindungen*, $\left[Co\begin{matrix}(SCN)\\ NO_2\\ (NH_3)_4\end{matrix}\right]X$, und zwei isomere Reihen von *Dirhodanatodiäthylendiaminverbindungen*, $\left[Co{}^{(SCN)_2}_{en_2}\right]X$. Die *Isorhodanatopentaminsalze* werden durch Einwirkung von Rhodankalium auf konzentrierte, heiße Lösungen von Aquopentaminsalzen gewonnen; am besten geht man von dem Sulfat aus; dabei erhält man schwarzgrün gefärbte Salze unaufgeklärter Natur, die schon beim Umkristallisieren aus Wasser sich zersetzen, indem die dabei erhaltenen Lösungen Rhodanatopentaminsalze liefern. Diese Salze addieren Silbersalze unter Bildung schwer löslicher Verbindungen, in welchen das Silber äußerst fest gebunden ist und durch Salzsäure nicht in Chlorsilber übergeführt wird. Das Silber ist wahrscheinlich an den Rhodanrest gekettet. Dargestellt wurden *Isorhodanatopentaminkobaltsulfat*, aus Aquopentaminsulfat und Rhodankalium. Vierseitige, prächtig metallisch glänzende, dünne, gelbrote Blättchen mit $2H_2O$. Durch Behandlung einer Lösung mit Chlor, Zusatz von Alkohol und Umsetzung des Niederschlages mit Chlorbaryum entsteht Hexaminkobaltchlorid. — Das *Nitrat*, aus dem Sulfat durch Fällen mit einem Nitrat erhalten, ist wasserfrei und äußerst schwer löslich; mit konzentrierter Salzsäure liefert es das *Chlorid* als leuchtend ziegelrotes, wasserfreies Kristallpulver. Das *Bromid*, in analoger Weise er-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 91—157.

halten, bildet einen schweren, kristallinischen Niederschlag. *Jodid*, aus dem Sulfat und Jodkalium erhalten, dunkel fleischrotes Kristallpulver, sehr schwer löslich. *Platinchloridsalz*, orange gefärbter Niederschlag; *Platinchlorürsalz*, rötlichbrauner, pulveriger Körper. *Rhodanat*, aus einer konzentrierten Lösung von Rhodankalium durch Zusatz von dem Sulfat erhalten, bildet einen bordeauxroten, kristallinischen Körper, der in Wasser leicht löslich ist. *Nitrit*, aus dem Sulfat und Natriumnitrit, kleine, gelbrote Kristalle. *Silberadditionsprodukt*, $\left(Co{NCSAg \atop (NH_3)_5}\right)(NO_3)_3$, prächtig glänzende, gelbbraune Kristallblättchen. Als Ausgangspunkt für die Darstellung der *Nitritorhodanatokobaltiaksalze*, $\left[Co{NO_2 \atop {SCN \atop (NH_3)_4}}\right]X$, verwendet man am besten das Chloronitritotetraminkobaltchlorid, welches durch Erhitzen seiner wässerigen Lösung mit Rhodankalium und nachherigem Versetzen mit Salzsäure in das Chlorid der neuen Reihe übergeführt wird. Die Rhodangruppe befindet sich in diesen Verbindungen primär in ähnlicher fester Bindung wie in den oben erwähnten Rhodanatoverbindungen, ist aber weniger widerstandsfähig gegen Wasser. Auch in dieser Reihe bilden sich Silberadditionsprodukte. *Rhodanatonitritotetraminchlorid*, wie oben angegeben erhalten, bildet glänzende Blättchen oder tafelförmige Prismen. Das *Bromid*, aus Wasser umkristallisiert, braungelbe Nadeln. Das *Jodid* kann leicht durch Lösen von festem Jodkalium in einer konzentrierten Lösung von dem Chlorid erhalten werden; durch starkes Abkühlen bildet sich ein Kristallbrei. *Perjodid*, lange, flache, violett schimmernde, braune Nadeln. *Rhodanid*, große, dunkel orangegelbe Blätter, nach Umkristallisation braungelbe Nadeln. *Nitrat*, aus dem Rhodanid und Salpetersäure erhalten, bildet kleine, braungelbe Blättchen. Aus Rhodanatonitritotetraminchlorid erhält man bei längerem Schütteln mit Silberoxyd nicht die entsprechende freie Base, sondern *die Base der Nitritoaquotetraminkobaltreihe*, $\left[Co{NO_2 \atop {OH_2 \atop (NH_3)}}\right](OH)_2$, von welcher eine Reihe Salze, $\left[Co{NO_2 \atop {OH_2 \atop (NH_3)_4}}\right]X_2$, dargestellt wurden. *Nitritoaquotetramincarbonat*, aus der Base durch Zuleiten von Kohlensäure erhalten, fällt als rötliches Pulver aus und ist in Wasser sehr leicht löslich; mit Schwefelsäure aus Alkohol liefert

es das fast unlösliche *Sulfat*. Die Base liefert mit Weinsäure das hell fleischfarbene *Tartrat*, welches in Wasser unlöslich ist. In analoger Weise entsteht das *Oxalat* und das *Jodid*, dieses bildet dunkelbraune Kristalle. *Bromonitritotetraminkobaltbromid*, $\left[Co\begin{matrix}Br\\NO_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]Br$, aus der Base und überschüssiger Bromwasserstoffsäure erhalten, bildet ein tiefrotes, in heißem Wasser lösliches Kristallpulver. Durch Einwirkung von Rhodankalium auf Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid und Eindampfen mit Salzsäure entsteht ein Gemisch zweier verschiedener *Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalzreihen*, $\left[Co\begin{matrix}(SCN)_2\\en_2\end{matrix}\right]Cl$, die sich durch ihre abweichenden physikalischen Eigenschaften unterscheiden und sich durch eminente Kristallisationsfähigkeit auszeichnen; die eine Reihe ist leicht löslich, die andere schwer löslich; von der einen Reihe existiert nur ein saures, von der anderen nur ein normales Sulfat. Das nähere bezüglich der Darstellung dieser Reihen muß in der Originalabhandlung nachgesehen werden. Von der *leicht löslichen Reihe* (Diisoverbindung) wurden folgende Salze dargestellt: *Rhodanid*, rubinrote Nädelchen, *Chlorid*, rubinrote, leicht lösliche, rhomboidale (triklinische) Tafeln mit $1\,H_2O$; *Bisulfat*, tritt ebenso wie das Chlorid in zwei verschiedenen Formen auf; dünne, prismatische Säulen oder dicktafelige Kristalle mit $1\,H_2O$; *Nitrat*, sechsseitige, prismatische, blutrote Säulen mit $1\,H_2O$, in kaltem Wasser fast unlöslich. *Bromid*, trikline, dicktafelige Kristalle mit $1^1/_2\,H_2O$. *Jodid*, dünne, vierkantige Prismen mit $1\,H_2O$. Von der *schwer löslichen Reihe* wurden folgende Salze erhalten: *Chlorid*, vierseitige Nadeln mit $1\,H_2O$, *Rhodanid*, kurze, vierseitige, wasserfreie Prismen. *Neutrales Sulfat*, dünne, rhomboidale Tafeln mit 5 oder $6\,H_2O$; sie verwittern schnell. *Nitrat*, glitzerndes, blutrotes, wasserfreies Kristallpulver. *Bromid*, vierseitige, flache, gelbrote Tafeln mit $1\,H_2O$. *Jodid*, dunkelbraunrote Blättchen mit $1\,H_2O$. *Diäthylendiamindiamminkobaltchlorid*, $\left(Co\begin{matrix}en_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)Cl + 1\,H_2O$, aus dem Chlorid der leicht löslichen Reihe durch Einleiten von Chlor erhalten, bildet assymmetrische, dicktafelige Kristalle oder schiefe, vierseitige Pyramiden; mit Kobaltchlorür liefert es eine charakteristische Doppelverbindung mit $2\,H_2O$. Aus einer wässerigen Lösung von Diäthylendiaminpraseochlorid und Rhodankalium wird *Dichlorodiäthylendiaminkobaltirhodanid*, $\left[Co\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right]CNS$, als hell-

grüner, kristallinischer Niederschlag erhalten, welcher nach Umkristallisation glasglänzende, smaragdgrüne Kristalle liefert. *Chlororhodanatodiäthylendiaminkobaltirhodanid*, $\left[\begin{matrix} SCN \\ CoCl \\ en_2 \end{matrix}\right] SCN$, aus Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid und Rhodankalium durch Kochen der konzentrierten Lösungen erhalten, bildet nach Reinigung harte, scharfkantige, schwarze Kristalle. *Triäthylendiaminkobaltchloridkobaltchlorürdoppelsalz* enthält $4\,H_2O$, bildet smaragdgrüne, seideglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln. Bezüglich der Isomerieverhältnisse der beiden Dirhodanatoreihen wird auf die Originalabhandlung hingewiesen. *Cr.*

— — —

Allgemeine analytische Methoden.

Die Probenahme, ihr Wesen und ihre Entwickelung unter besonderer Berücksichtigung der Geißlerschen Erfindung eines selbsttätigen Probenehmers[1]). — Verfasser bespricht die Entwickelung der Probenahme, von der wohl die älteste die mit Hand, die sogenannte Kreuzungsprobe, gewissenhaft ausgeführt, sehr gute Ergebnisse geliefert hat, aber bei großen Mengen von Material viel Raum und Zeit erfordert. Es sind deshalb bald, und besonders in Amerika, eine große Anzahl von mechanischen Vorrichtungen und Maschinen zu diesem Zwecke konstruiert worden. Man kann dieselben in zwei Klassen einteilen. 1. Solche, die nur einen Teil der aus der Zerkleinerungsmaschine austretenden Materialstromes fortdauernd oder mit Unterbrechung absondern. 2. Solche, die den ganzen Strom für eine kurze Zeit in regelmäßigen zeitlichen Abständen ablenken. Ein Typus der ersteren ist der Doppelkegel, welcher auf seinem oberen Teile Öffnungen enthält, durch welche, wenn aus einem Trichter das zerkleinerte Material auf den Kegel fällt, ein Teil desselben abgesondert wird. Der Apparat liefert aber nur dann richtige Resultate, wenn das Material vollständig homogen ist, was aber meistens, und besonders bei Erzen, nicht der Fall ist. Die Vorrichtung ist daher nur einer sehr beschränkten Anwendung fähig. Dasselbe gilt von den zu derselben Gruppe gehörigen Rinnen oder Rohrprobenehmern. Einer weiteren Anwendung sind die Apparate der Gruppe 2 fähig, von denen die

[1]) Chemikerzeit. 23, 1058—1060.

der Scheibenprobe oder der Probenahme im Becherwerke besonders erwähnt werden. Von den amerikanischen sind die Systeme Konstant, Brunton und Bridgman zu bemerken. Eine bedeutend bessere und einfachere Probenahme wird durch den von Geißler konstruierten Probenehmer erreicht. Derselbe besteht aus vier Trommeln, die übereinander gelagert und von oben nach unten zu kleiner werden. Jede derselben ist mit einem in der Breite verstellbaren Schlitz versehen. Der Antrieb erfolgt derartig, daß z. B. von oben nach unten jede folgende Trommel halb so viel Umdrehungen macht, wie die vorhergehende. Dabei begegnen sich die Füllschlitze zweier Trommeln nur so oft, als die untere derselben Umdrehungen ausführt. Das Material fällt durch einen Fülltrichter auf die oberste Trommel, welche, wenn deren Schlitz oben ist, einen Teil des Materials aufnimmt und nach einer halben Umdrehung auf die zweite Trommel entleert. Befindet sich der Schlitz der zweiten gerade oben, so wird wieder ein Teil des Materials aufgenommen und weitergegeben, so daß schließlich aus der untersten Trommel eine geringe Menge entleert wird, die als Probegut den genauen Durchschnitt des ganzen verarbeiteten Materials darstellt. Das von den Trommeln nicht aufgenommene Material gleitet von den Trommeln ab in eine Nebenrinne.. Um nicht das ganze Material durch den Apparat schicken zu müssen, kann man sehr leicht noch eine in derselben Weise angeordnete Vortrommel anbringen, die aus dem gesamten Material eine größere Menge entnimmt, welche durch den Apparat hindurchgeht. Als besondere Vorzüge des Apparates werden angeführt die Einfachheit in der Konstruktion, ferner die Verwendbarkeit für alle Arten Erze, Phosphate, Soda, Salz, Cement, Getreide und dergleichen. 3. Daß aus jeder beliebigen Menge eine gleich genaue Durchschnittsprobe erzielt wird. 4. Daß die Probenahme eines viel geringeren Raumes bedarf, als die durch die Hand. 5. Kann der Apparat direkt in den Betrieb eingeschaltet werden oder besonders aufgestellt und beschickt werden. 6. Kann der Apparat sehr leicht und schnell gereinigt werden. Die Ausführung des Probenehmers hat das Friedr. Krupp-Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, übernommen, welche den Apparat in drei Größen für Maschinen- und einer Größe für Handbetrieb ausführt. *B.*

Friedrich Goppelsroeder. Zur Anwendung der Adsorption zu analytischen Trennungen [1]). — Veranlaßt durch die Arbeit von Trey [2]) macht Verfasser auf seine seit 1861 unternommenen Ver-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 291—292. — [2]) JB. f. 1898, S. 751.

suche über Kapillaranalyse aufmerksam und verweist auf seine sonstigen diesbezüglichen Arbeiten, die er fortzusetzen gedenkt. *Op.*

J. L. C. Schroeder van der Kolk. Tabellen zur mikroskopischen Bestimmung der Mineralien nach ihrem Brechungsindex [1]). — Die in seiner Anleitung zur mikroskopischen Kristallbestimmung angegebene Methode zur Bestimmung der Brechungsindizes der chemischen Substanzen hat Verfasser verbessert und gibt die hierzu nötigen Tabellen. *Op.*

Richard K. Meade. Apparat zur Erleichterung von Schwefelwasserstofffällungen [2]). — Der Apparat besteht aus einem geräumigen Glaskolben zur Aufnahme der auszufällenden Substanz, der durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht die Einleitungsröhre bis auf den Boden des Kolbens; durch die andere ein kurz unter dem Stopfen endigendes Glasrohr, welches außen zu einer doppelten Schleife umgebogen ist und als Ableitungsröhre des Kolbens dient. Die Ausfällung geschieht unter kräftigem Schütteln, wodurch eine schnellere und leichter filtrierbare Ausfällung erzielt wird. *B.*

Otto Gras und Wilhelm Gintl jun. Über die allgemeine Anwendbarkeit der Kjeldahlschen Methode der Zerstörung organischer Substanzen für den Nachweis von Metallen in organischen Stoffen [3]). — Um in Teerfarben die Metalle nachzuweisen, benutzen die Verfasser die Kjeldahlsche Methode, indem sie 10 g der Teerfarbe mit 60 bis 80 g konzentrierter Schwefelsäure, die 10 Proz. Kaliumsulfat enthält, sechs bis acht Stunden erhitzen und nach Zusatz von etwas Kaliumnitrat die Lösung auf dem Wasserbade erwärmen. *Op.*

J. Bird Moyer. Trennung der Metallsulfide mittels Salzsäuregas [4]). — Verfasser hat versucht, eine Trennung der Metallsulfide dadurch zu bewirken, daß er über die Sulfide Salzsäuregas leitet und die so erhaltenen Chloride durch Destillation trennt. Es gelingt ihm auf diese Weise, die Sulfide von Arsen, Antimon und Wismut, von dem des Bleies, und die Sulfide von Cadmium und Silber von dem des Arsens zu trennen. Bei den Trennungen mit Antimon läßt sich das Antimonchlorid anfangs leicht überdestillieren. Die letzten Spuren derselben gehen jedoch so schwer über, daß die Trennung nie vollständig ist. *Op.*

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 615—662. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 421. — [3]) Österr. Chemikerzeit. 2, 308—309. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 641—645.

Carl Friedheim und Ernst Brühl. Kritische Studien über die Anwendung des Wasserstoffsuperoxydes in der quantitativen Analyse[1]. — Wasserstoffsuperoxyd, das bereits von den verschiedensten Seiten für analytische Zwecke vorgeschlagen war, ist in letzter Zeit besonders von Jannasch in seinem „Praktischen Leitfaden der Gewichtsanalyse“ zum Zwecke der Trennung von Mangan, Chrom, Wismut, Blei und Silber empfohlen worden. Da die sonst gebräuchlichen Abscheidungsmethoden für Mangan und Chrom viele und große Nachteile besitzen, haben die Verfasser diese neue Methode geprüft. Die zur Untersuchung nötige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd haben die Verfasser nicht nach der von Jannasch beschriebenen Ätherextraktionsmethode hergestellt, sondern durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck, weil sie hierdurch eine bessere Ausbeute erhielten. *Über die Fällung des Mangans durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd.* Der Niederschlag des durch Wasserstoffsuperoxyd und einen geringen Überschuß von Ammoniak in der Siedehitze als hydratisches höheres Oxyd gefällten Mangans wird nach sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser mittels Wasserstoffsuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure vom Filter in einen gewogenen Platintiegel hineingelöst, vorsichtig bei 330 bis 340° abgeraucht und das zurückbleibende wasserfreie Mangansulfat noch einige Minuten auf 360° erhitzt. Das so erhaltene Mangansulfat wird zur Wägung gebracht. Es muß absolut weiß aussehen, darf bei geringer Temperatursteigerung (bis fast 400°) keine Schwefelsäure abgeben und muß dabei seine weiße Farbe behalten. Das Mangansulfat wurde dann zur Kontrolle der Bestimmungsart auf dem Gebläse geglüht und als Manganoxyduloxyd gewogen. Beide Reihen stimmen so gut überein, daß sich das Verhältnis $MnSO_4 : Mn_3O_4$ zur Bestimmung des Atomgewichts verwenden ließ. Es ergab sich im Mittel zu $55{,}055 + 0{,}001$. — Anders gestalteten sich die Verhältnisse bei Anwesenheit von Ammonsalzen. Es folgt aus den Versuchen der Verfasser, daß bei der Fällung des Mangans durch Wasserstoffsuperoxyd die Fällung mit steigendem Ammongehalt unvollständiger wird und nähert sich der erhaltene Niederschlag in seiner Zusammensetzung dem Werte MnO_2. In den nachfolgenden Trennungsversuchen wurde untersucht, ob durch die Metalle die lösende Wirkung der Ammonsalze auf den Niederschlag aufgehoben oder verstärkt wird. — *Trennung des Mangans von Kupfer.* Wie sich aus den mitgeteilten Analysenresultaten ergibt, reißt das Mangan beträchtliche

[1] Zeitschr. anal. Chem. **38**, 681—710.

Mengen Kupfer mit und andererseits bleibt eine nicht zu vernachlässigende Menge Mangan in Lösung. Die zur Analyse kommenden Lösungen waren durch Vermischen gemessener Volumina von Mangan- und Kupfersulfatlösungen von bestimmtem Gehalt hergestellt. Die Kupferbestimmung wurde durch Elektrolyse ausgeführt. Wenn Jannasch trotzdem unter Anwendung dieser Methode gute Resultate erhalten hat, so rührt das daher, daß ein Defizit an Mangan das Gewicht von Mn_3O_4 nur halb so stark als das des $MnSO_4$ beeinflußt, weil die Bestimmung des Mangans als Oxyduloxyd bei Anwesenheit von viel Ammonsalzen zu hohe Werte liefert und weil ferner bei der Fällung des Kupfers durch Natronlauge Mangan mitfällt und so der durch das Mitreißen von Kupfer beim Fällen des Mangans durch Wasserstoffsuperoxyd herrührende Fehler kompensiert werden kann. — *Trennung des Mangans von Zink.* Die zu untersuchenden Lösungen wurden aus Lösungen hergestellt, in denen das Mangan als Sulfat, das Zink elektrolytisch bestimmt war. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß das Mangan bei Anwesenheit einer bestimmten Menge Zink zwar vollständig ausfällt, daß jedoch der erhaltene Manganniederschlag stets Zink erhält. Die Bestimmungsmethoden von Jannasch enthalten folgende Fehlerquellen: Wenn Zink aus schwefelsaurer Lösung als Carbonat fällt, schließt es stets Schwefelsäure ein. Beim Glühen des zinkoxydhaltigen Manganoxyduloxyds ist eine Reduktion des Zinkoxydes, und daher die Möglichkeit, daß sich etwas desselben verflüchtigt, nicht ausgeschlossen. Die Prüfung auf Zink im Manganniederschlage durch Extrahieren mit Essigsäure ist unbrauchbar, weil Zink aus einem derartigen Gemenge durch Essigsäure nicht gelöst wird. — *Trennung von Mangan und Nickel.* Diese Methode ist völlig unbrauchbar. Der Manganniederschlag ist einerseits nickelhaltig, andererseits bleiben große Mengen von Mangan in Lösung. — *Anwendung von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd zur Trennung des Chroms von Mangan, Eisen und Aluminium.* In der Lösung von Kaliumbichromat wurde das Chrom in der alkalischen Lösung mit Mercuronitrat (— unter Zusatz von im Wasser aufgeschlemmten Quecksilberoxyd —) gefällt und als Chromoxyd geglüht und gewogen. — *Trennung von Chrom und Mangan.* Verfasser finden, daß durch Wasserstoffsuperoxyd gar keine Trennung der beiden Metalle stattfindet. Das aus dem Sulfat durch Glühen erhaltene Manganoxyduloxyd bestand zu etwa einem Fünftel aus Chromoxyd und das Chromoxyd zu einem Drittel seines Gewichtes aus Manganoxyduloxyd. Die abweichenden Ergebnisse der Versuche von Jannasch er-

klären sich dadurch, daß beide Fehler sich kompensieren, indem ungefähr ebensoviel Mangan der Fällung sich entzieht, als Chrom vom Manganniederschlage mitgerissen wird. — *Trennung von Chrom und Eisen.* Auch diese Trennung von Wasserstoffsuperoxyd lieferte ein Eisenoxyd, das bis 10 Proz. Chromoxyd enthielt, und ein Chromoxyd, in dem sich stets Spuren von Eisen nachweisen ließen. — *Trennung von Chrom und Aluminium.* Das Aluminiumoxyd erwies sich stets als chromhaltig, während zu gleicher Zeit ein Teil des Aluminiums in Lösung geblieben war. Auch hier erklärt sich das der Wasserstoffsuperoxydtrennungsmethode günstige Resultat der Versuche von Jannasch, daß ebensoviel Tonerde in Lösung als Chromoxyd in den Niederschlag eingeht. Aus der Untersuchung kommen die Verfasser zum Resultate, daß die Trennung von Mangan und Chrom von den untersuchten Metallen durch Wasserstoffsuperoxyd unbrauchbar ist. *Op.*

Franz Peters. Über ein neues elektrolytisches Stativ[1]. — Um verschiedene Mängel der gebräuchlichen elektrolytischen Stative abzustellen, hat Verfasser ein Universalstativ konstruiert. Dasselbe besteht aus einem mit isolierenden Unterlegknöpfen versehenen Fuß mit Ausbuchtungen, um Gefäße dicht an das Stativ heranrücken zu können. Auf dem Fuße sitzt eine Metallhülse mit Stromzuführungsklemme und verstellbarem Ring mit Platinkontakten für Elektrolysierschalen. In dieser Metallhülse sitzt, durch eine isolierende Schicht von ersterer getrennt, eine innere Metallhülse, ebenfalls mit Klemme. Diese innere Hülse ist entweder in der ersteren beweglich und dann durch eine isolierte Schraube in jeder beliebigen Höhe feststellbar oder aber sie ist fest, und dann läßt sich darin ein Metallstab mit Polklemme und Elektrodenhalter verschieben und in jeder beliebigen Höhe feststellen. Man kann also auf jeden Fall die Höhe des Stativs verändern, was bei anderen Stativen nicht der Fall war. Auch die Träger der Elektroden sind in den betreffenden Muffen verschiebbar und letztere aus einer Röhre gearbeitet, so daß der Halter einen sicheren Halt hat und in bestem Kontakt mit der Stromzuführung steht. Um die Elektroden bequem aneinander vorbeiführen zu können, sind die Halter mit Ausbuchtungen versehen, so daß bei Bewegung der Elektroden kein Kurzschluß eintreten kann. Auch die Klemmen zur Aufnahme der Leitungs- und Elektrodendrähte haben eine besondere Form erhalten, so daß eine durchaus sichere Befestigung derselben möglich ist. *B.*

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1076.

Clemens Winkler. Die elektrolytische Metallfällung unter Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgeweben [1]). — Bei der quantitativen elektrolytischen Bestimmung der Metalle verwendet man meist Platinkathoden von konischer oder cylindrischer Form, die den Nachteil besitzen, daß die Stromdichte im Innern viel größer ist als an der Außenfläche und somit das Metall sich ungleichmäßig und zwar hauptsächlich an der Innenfläche niederschlägt. Die Verwendung von durchlochten oder mit Schlitzen versehenen Kathoden hat diesen Übelstand nur wenig verringert. Verfasser verwendet daher cylindrische Kathoden aus Platindrahtgewebe. Derartige Elektroden gestatten die Ausfällung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung und ermöglichen es, die Stromdichte bis auf $D_{100} = 5,1$ Amp. zu vergrößern und so die Zeitdauer einer Elektrolyse beträchtlich zu verkleinern. *Op.*

Max Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate. Rührelektrode nach R. Perlin [2]). — Bei diesem Rührer bewegt sich die Elektrode um eine isolierte Achse. Der Strom wird durch einen Schleifkontakt dem Laufrad, an welchem die Elektrode an einem Messingbügel befestigt wird, zugeführt. Das Laufrad wird durch eine Turbine angetrieben. *B.*

Fernberger und Edgar F. Smith. Die Elektrolyse von Metallphosphatlösungen [3]). — Fügt man zu einer Kupfersulfatlösung (entsprechend 0,1239 g Cu) 20 ccm Dinatriumphosphatlösung (1,0358), löst den Niederschlag in Phosphorsäure (1,347) und elektrolysiert die auf 225 ccm verdünnte Lösung bei 54 bis 64° mit einem Strome von 2,2 bis 2,6 Volt und 0,035 bis 0,068 Amp., so ist in sechs bis sieben Stunden alles Kupfer quantitativ abgeschieden. Die Trennung des Kupfers vom Eisen gelang, als 60 ccm Dinatriumphosphatlösung zu einem Gemisch von 25 ccm Kupfersulfatlösung und 50 ccm Ferriammonsulfatlösung (0,2002 Fe) gefügt wurden, der Niederschlag in Phosphorsäure (10 ccm) gelöst und die Lösung bei 53° C und 2,4 Volt, sowie 0,04 Amp. in einer Verdünnung von 225 ccm sieben Stunden elektrolysiert wurde. In analoger Weise lassen sich auch Kupfer und Aluminium trennen, desgleichen Kupfer von Chrom, Kobalt, Zink, Nickel und Mangan. Die Zeit, die zur völligen Abscheidung des Kupfers bei diesen Versuchen nötig war, betrug fünf bis sechs Stunden, die Spannung 1,5 bis 2,5, die Stromstärke 0,035 bis 0,072, die Temperatur 56 bis 57°. Auch haben Verfasser in dieser Weise das Kupfer

---

[1]) Ber. 32, 2192—2194. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 710. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1001—1007.

quantitativ abgeschieden aus einer Lösung, die neben Kupfer noch Eisen, Kobalt und Zink enthielt. Zur Abscheidung des Nickels wurden zur Nickellösung (0,070 g Ni) 30 ccm Dinatriumphosphatlösung gegeben, der Niederschlag in Phosphorsäure gelöst und die auf 225 ccm verdünnte Lösung bei 68° und 7 bis 8 Volt, sowie 0,5 Amp. $3^1/_2$ Stunden elektrolysiert. Vom Chrom und Mangan konnte Nickel nach dieser Methode nicht getrennt werden, auch mißlang unter Anwendung von stärkeren Strömen die Abscheidung von Zink, Eisen, Mangan und Uran. Fügt man zu 25 ccm Quecksilberchloridlösung (0,1159 g Hg) 30 ccm Dinatriumphosphatlösung und 5 ccm Phosphorsäure, so ist bei 175 ccm Flüssigkeit bei 50°, 1,6 Volt und 0,04 Amp. nach vier Stunden alles Quecksilber abgeschieden. Zink läßt sich auf diese Weise vom Quecksilber trennen, Cadmium hingegen nicht. Eine Trennung des Quecksilbers vom Uran ist unmöglich, desgleichen auch eine solche von Kupfer und Uran unter den beschriebenen Bedingungen. Auch gibt die Trennung des Quecksilbers vom Mangan, Nickel und Kobalt keine günstigen Resultate. *Tr.*

Thos. H. Means. Eine rasche Methode zur Bestimmung der löslichen mineralischen Bestandteile im Boden [1]). — Um die löslichen mineralischen Bestandteile des Bodens festzustellen, bestimmt Verfasser die Leitfähigkeit des mit Wasser gesättigten Bodens. Wie vergleichende Versuche des Verfassers ergeben haben, wird die Leitfähigkeit durch die im Boden vorhandenen festen unlöslichen Bestandteile ungefähr um den gleichen Betrag verringert. Man trägt dieser Größe Rechnung, indem man den gefundenen Widerstand mit 0,55 multipliziert. Der Gang der Methode ist folgender. Den mit Wasser gesättigten Boden bringt man in einen Hartgummikasten, bei dem zwei parallele Seiten aus Metall bestehen. Man bestimmt den Widerstand, berücksichtigt die Temperatur und multipliziert den so erhaltenen Wert mit 0,55. Weiß man die Menge des zur Sättigung des Bodens verwandten Wassers, so kann man den spezifischen Widerstand berechnen. Letzterer Wert dient zum Vergleich bei verschiedenen Bodensorten. *Op.*

E. A. Wülfing. Über Gesteinsanalysen [2]). — Verfasser hat zugleich mit Dittrich (Heidelberg) die Zusammensetzung von vier Keupermergeln von Schloß Kosek bei Tübingen bestimmt. Er selbst arbeitet im wesentlichen nach der Methode von Bunsen, während Dittrich nach der Jannaschschen Methode arbeitet.

[1]) Sill. Am. J. 7, 264—266. — [2]) Ber. 32, 2214—2224.

Die in Ausführlichkeit mitgeteilten Analysenresultate zeigen für SiO_2, FeO, CaO, MgO, K_2O, H_2O, CO_2 und P_2O_5 meistens genügende Übereinstimmung, während sich erhebliche Differenzen bei Al_2O_3, Fe_2O_3 und Na_2O ergeben, Fehler, die wahrscheinlich durch die analytischen Methoden zu erklären sind. *Op.*

Rudolf Schwartz. Über das Abwägen stark ätzender, rauchender Flüssigkeiten [1]). — Verfasser beschreibt ein Verfahren, wie man stark ätzende und rauchende Flüssigkeiten, wie Schwefelsäurechlorhydrin oder Phosphoroxychlorid z. B. zum Zwecke der Bestimmung ihrer Reinheit genau abwägen kann und das vor der Arbeitsweise Rosenlechers verschiedene Vorteile besitzt, wie daß das Saugen mit dem Munde vermieden ist und daß die Flüssigkeit in einem gänzlich geschlossenen Röhrchen zur Wägung gelangt. Zu dem Verfahren bedient sich Verfasser eines an zwei Stellen zu einer Kapillare ausgezogenen Glasröhrchens. *Op.*

Max Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate. Wägegläschen nach Dr. Holde zur Entnahme von an der Luft veränderlichen (z. B. verdunstenden) Flüssigkeiten [2]). — Für Flüssigkeiten, die während der zum Wägen notwendigen Zeit durch Verdunstung oder Oxydation eine Veränderung erleiden, werden Wägegläschen empfohlen, die in ihrer Form den gebräuchlichen ähnlich sind. In dem Halse ist ein nach unten konisch verlaufender, pipettenartiger Stopfen eingeschliffen. Auf dem Stöpsel befindet sich ein kleiner Gummiball, der zum Aufsaugen der im Wägegläschen befindlichen Substanz dient. Die Luft entweicht durch eine Bohrung im Stöpsel und Hals, die durch Drehung des Stöpsels verschlossen wird. Die Gläschen werden in Größen von 5 bis 40 ccm hergestellt. *B.*

Max Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate. Wägegläschen nach Raabe [3]). — Zum Abwiegen von Säuren und Laugen zur Titration werden an Stelle der Lungeschen Kugelhahnpipette kleine ovale Glaskugeln empfohlen, die an beiden Enden nach oben gebogene enge Glasröhrchen besitzen. Sie zeichnen sich durch ihr geringes Gewicht und ihre Stabilität auf der Wage aus. *B.*

Fr. Bolm. Über die Bezeichnung prozentiger Angaben [4]). — An Stelle des unbestimmten Zeichens $^0/_0$ und zur Unterscheidung von Gewichts- und Volumprozenten schlägt Verfasser folgende Bezeichnung vor: $a^p/_p$, $a^v/_v$, $a^p/_v$, $a^v/_p$, wobei $a^p/_p$ a Gramm in

[1]) Chemikerzeit. 23, 451. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 711. — [3]) Daselbst, S. 372. — [4]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 351—352.

100 g, $a^v/_v$ a Kubikcentimeter in 100 ccm, $a^p/$ a Gramm in 100 ccm und $a^v/_p$ a Kubikcentimeter in 100 g bedeuten soll. *Op.*

J. Großmann. Die Grenzen der Genauigkeit bei technischen Analysen [1]). — Ohne etwas neues anzuführen, bespricht Verfasser die verschiedenen Fehlerquellen bei technischen Analysen. Einerseits ist zwar eine möglichst große Genauigkeit wünschenswert, weil auf Grund der Analysen der Wert einer Handelsware bestimmt wird, andererseits ist davor zu warnen, bei einer Analyse zu viel Decimalen anzugeben, weil allen Analysen subjektive wie objektive Fehler anhaften. *Op.*

Julius Wagner. Über die Volummessung von Flüssigkeiten und über die Darstellung von Normallösungen [2]). — Da die Benetzung der Wände von Pipetten verschieden ist, je nachdem sie mit Wasser, Kalilauge, Alkohol u. s. w. gereinigt sind, so empfiehlt Verfasser als bestes Reinigungsmittel ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Bichromat. Was die verschiedene Benetzung der Wände infolge der verschiedenen Oberflächenspannung der zu pipettierenden Lösung betrifft, so ergibt sich aus den Versuchen des Verfassers, daß bei wässerigen Lösungen die verschiedene Benetzung im allgemeinen nicht in Betracht kommt; zu berücksichtigen ist sie aber bei nicht wässerigen Flüssigkeiten und Lösungen. Die verschiedene Art des Entleerens einer Pipette (freier Abfluß mit Abstreichen des letzten Tropfens oder freier Abfluß mit Ausblasen) übt fast keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Messung aus. Weiter untersucht Verfasser, wie genau sich überhaupt Pipetten aichen lassen und den Einfluß, den die Ausflußzeit ausübt. Ebenso wie bei den Pipetten ist auch bei den Maßkolben eine Justierbarkeit bis auf $^1/_2$ bis 1 Proz. erreichbar. Bei den Büretten ist eine Genauigkeit in der Justierung nicht zu erreichen. Nicht in der sorgfältigen Herstellung der Teilung der Bürette, sondern in der sorgfältigen Messung der Fehler zur Herstellung einer Korrektionstabelle liegt die Hauptarbeit bei der Anfertigung einer guten Bürette. Die Auslaufszeit einer Bürette regelt man am besten so, daß kein Nachlauf eintritt. Eine Fehlerquelle bietet bei genauen maßanalytischen Messungen, für die zum Zwecke der Titerstellung Wägungen vorzunehmen sind, die meist unterlassene Reduktion auf den luftleeren Raum, wenn, wie bei Titerstellungen, Substanzen von sehr verschiedenem spezifischen Gewicht, z. B. Eisen und Oxalsäure oder Mohrsches Salz, ver-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 977—981. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 193—214.

glichen werden, oder wenn ein Teil der Substanz mit Messinggewichten, ein anderer mit Platingewichten gewogen wird. Einen großen Einfluß bei allen maßanalytischen Arbeiten übt die Temperatur aus. Verfasser empfiehlt als Normaltemperatur 20°. *Op.*

A. Gawalowski. Neuerungen an Laboratoriumsgerätschaften [1]). — Eine Quetschhahnklemme wird aus einem Stück hartem, ungeglühtem Messingdraht nach einer vom Verfasser angegebenen Figur gebogen und mit Druckplättchen versehen. Der Quetschhahn soll bequemer sein, als die mit Stellschraube versehenen. *B.*

F. Glaser. Über Indikatoren für die Alkalimetrie [2]). *Op.*

Joseph W. Ellms. Untersuchung über den relativen Wert von Lacmoid, Phenacetolin und Erythrosin als Indikatoren bei der Bestimmung der Alkalinität von Wasser nach Hehners Methode [3]). — Die größte Genauigkeit in der Bestimmung der Alkalinität des Wassers bietet Hehners Methode. Die Genauigkeit wird jedoch durch den angewandten Indikator wesentlich beeinflußt. Verfasser untersucht daher die Methode in bezug auf die von verschiedener Seite vorgeschlagenen Indikatoren. Auf Grund der Untersuchungen ergibt sich, daß keiner der Indikatoren den anderen sonderlich überlegen ist. Der Maximalfehler beträgt höchstens 1,5 Proz. Die Alkalien, alkalischen Erden, die Salze von Cadmium, Mangan, Nickel und Kobalt, wirken gegen Erythrosin alkalisch, die Sauerstoffsalze von Eisen, Aluminium und Chrom sauer. Es ist nicht verwendbar bei organischen Säuren; auch bei Oxalsäure kann es nicht gebraucht werden, wohl aber bei Ammoniak. Erythrosin kann bei trüben und gefärbten Wassern verwandt werden, wo Lacmoid und Phenacetolin zu hohe Werte geben. *Op.*

Arthur Marshall. Darstellung von Normallösungen von Schwefelsäure [4]). — Die verschiedensten Substanzen sind von verschiedenen Seiten zur Bereitung von Normallösungen in der Acidi- und Alkalimetrie vorgeschlagen worden. Nach dem Verfasser eignet sich hierzu am besten die Schwefelsäure, deren Dichte von Pickering bis auf 0,01 Proz. genau bestimmt ist. Durch Bestimmung der Dichte läßt sich hiernach der Gehalt an H_2SO_4 in der Schwefelsäure genauer wie nach irgend einer anderen analytischen Methode bestimmen. Wie sich aus einer Tabelle ergibt, in der die Fehler, die sich aus der Bestimmung

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 239. — [2]) Daselbst, S. 273—278; JB. f. 1898, S. 276. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 359—369. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 4—6, 1091.

des spezifischen Gewichts und der Temperatur ergeben, verglichen sind, eignet sich eine Schwefelsäure mit 80 Proz. H_2SO_4 am besten zur Einstellung, weil hier diese Fehler am kleinsten sind. Um die Schwefelsäure bis auf 0,1 Proz. genau einzustellen, muß die Temperatur bis auf 0,5° und das spezifische Gewicht bis auf 0,0005 bestimmt werden. In zwei großen Tabellen gibt Verfasser für 15 und 18° die Dichten und den zugehörigen Prozentgehalt an. Weiter hat Verfasser drei empirische Formeln berechnet, um aus der Dichte bei 15, 15,5 und 18° den Prozentgehalt (P) der Lösung zu bestimmen. $P = 86 . S_{15} - 69{,}00$. $P = 86 . S_{15,5} - 68{,}97$. $P = 86 . S_{18} - 68{,}82$. Zwischen 66 und 81 Proz. geben diese Formeln den Gehalt bis auf 0,04° genau an. Ist P der Prozentgehalt der zu verdünnenden Lösung, A der Gehalt der Lösung und n die Anzahl der Liter, welche man darstellen will, so gibt $W = nA . 100/P$ das Gewicht der Schwefelsäure in Grammen an, welche dazu nötig sind. In einer zweiten Arbeit gibt Verfasser an Stelle der obigen drei Formeln für verschiedene Temperaturen eine einzige, $P = S\,(85{,}87 + 0{,}05\,t - 0{,}0004\,t^2) - 69{,}82$, die zwischen 0 und 40° bei einem Gehalte von 62 bis 82 Proz. Schwefelsäure den Prozentgehalt (P) aus der Dichte (S) der Lösung bei verschiedenen Temperaturen (t) genau zu berechnen gestattet. *Op.*

Claude F. Walker und David Gillespie. Die Anwendung des Jods bei der Analyse der Alkalien und Säuren [1]). — Gröger [2]) hat die Tatsache, daß beim Zusatz einer Mineralsäure zu einem neutralen Gemisch eines Jodids und Jodats das Jodat unter Bildung von freiem Jod nach der Gleichung $KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 3\,J_2 + 3\,H_2SO_4 + 3\,H_2O$ reduziert wird, benutzt, um nicht nur direkt Jodide, Jodate und Mineralsäuren zu bestimmen, sondern auch, um indirekt Lösungen der freien Alkalien und Carbonate zu analysieren, indem er sie in ein gemessenes überschüssiges Volumen Säure, deren Titer nach der beschriebenen Methode gestellt war, einfließen ließ, und dann nach der gleichen Methode den Überschuß an Säure zurücktitrierte. Phelps [3]) hat diese Methode zur Titerstellung von Barytlösungen mit gutem Erfolge benutzt. Verfasser haben die Methode genau geprüft und gelangen zu folgenden Resultaten. Die Reaktion zwischen Jod und den Hydroxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle verläuft regelmäßig und vollständig, wenn man dafür Sorge trägt, daß beim Kochen keine Substanz (Jod) verloren geht und durch rasches Arbeiten

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 194—203. — [2]) JB. f. 1894, S. 2400. — [3]) JB. f. 1896, S. 2117.

die atmosphärische Kohlensäure so viel wie möglich ausschließt. Die Reaktion wird durch einen großen Überschuß von Jod nicht beeinflußt. Für die Analyse verwendet man die Reaktion am besten so, daß man das Alkali mit einem Überschuß von Jod versetzt, den Überschuß durch Kochen entfernt und das Jod im Rückstand bestimmt. Während einige mechanische Schwierigkeiten die letzte Genauigkeit bei diesem Verfahren als direkte Bestimmung für Alkalien vielleicht beeinflussen, verläuft die eigentliche Reaktion jederzeit regelmäßig und kann mit ziemlicher Sicherheit für die indirekte Analyse von Säuren und eventuell von anderen Verbindungen benutzt werden. Die Einwirkung von Jod auf Alkalicarbonate dagegen verläuft unregelmäßig und kann nicht zur Basis eines analytischen Prozesses gemacht werden. *Op.*

Julius Wagner. Über die Titerstellung in der Jodometrie [1]). — Zur genauen Beobachtung der Endreaktion pflegt man bei Titrationen mit Jod der Flüssigkeit etwas Stärkelösung zuzusetzen. Nach den Versuchen des Verfassers ist ein Unterschied in der Brauchbarkeit der verschiedenen Stärkelösungen nicht festzustellen. Ebensowenig übt die Menge der Stärkelösung irgend welchen Einfluß aus. Was den Einfluß der Zeit auf die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und den Oxydationsmitteln betrifft, so scheint ein längeres Stehen der Proben vor dem Titrieren nicht ratsam, weil aus Flaschen mit Jodlösung Jod entweicht, wenn der Stopfen nicht trocken in den Hals eingesetzt wird. Der Einfluß des Luftgehaltes des Wassers oder der Lösungen darf beim Arbeiten mit sehr verdünnten Lösungen nicht vernachlässigt werden, besonders bei der Titerstellung mit Kaliumbichromat. Bezüglich der Ausführung der jodometrischen Bestimmungen betont Verfasser die Notwendigkeit, unter allen Umständen, wenn freies Jod titriert wird, in Flaschen zu arbeiten. Zur Titerstellung hat Verfasser die Verwendung von Kaliumbichromat, Kaliumchromat, Kaliumbijodat, Natrium- und Kaliumjodat, und Kalium- und Natriumbromat untersucht. Es stellt sich der eigentümliche Umstand heraus, daß alle Oxydationsmittel einen kleineren Wirkungswert (3 Proz.) als das Kaliumbichromat besitzen, mit dem trotz wiederholten Umkristallisierens des reinsten Produktes eine Änderung nicht mehr zu erzielen war. Die wahrscheinliche Ursache der höheren Wirkung des Kaliumbichromates liegt nach dem Verfasser in der durch die katalytische Wirkung des Salzes verursachten Oxydation von Jodwasserstoff durch die Luft. Praktisch ergibt

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 427—453.

sich, daß man Kaliumbichromat als Mittel zur jodometrischen Titerstellung verwerfen muß. Allenfalls kann es zu Vergleichszwecken benutzt werden. Am besten bewähren sich Kaliumbijodat und Kaliumbromat, weil sie sich am leichtesten reinigen lassen. Kaliumbijodat darf beim Umkristallisieren für sich oder unter Zusatz von 2 Proz. Jodsäure seinen Wirkungswert nicht ändern. Beim Umkristallisieren für sich wird Trijodat zerstört, beim Umkristallisieren mit Jodsäure wird das etwa vorhandene Kaliumjodat in Bijodat übergeführt. *Op.*

Heinrich Göckel. Aufsatz mit Heberverschluß für Reduktionskölbchen [1]. — An Stelle der gebräuchlichen Gummiventile zur Abhaltung der Luft von reduzierten Lösungen, z. B. für Eisentitrationen, ist von Contat [2]) ein Aufsatz mit Heberverschluß konstruiert worden, der mit Bicarbonatlösung beschickt ist, durch welche die entwickelten Gase entweichen können. Beim Erkalten wird soviel Bicarbonatlösung in das Kölbchen hineingezogen, bis der Druck der entwickelten Kohlensäure dem äußeren Druck gleichkommt. Die im Aufsatz verbleibende Lösung bildet einen guten Verschluß für das Kölbchen, und die entwickelte Kohlensäure schützt die reduzierte Lösung beliebig lange vor Oxydation. Da der von Contat konstruierte Apparat schwer herzustellen ist, so hat Verfasser denselben vereinfacht. Die auf dem Kölbchen zu befestigende Röhre ist am oberen Ende mit einer kugelförmigen Erweiterung umgeben. In das obere Ende der Röhre ist ein engeres Heberrohr eingeschmolzen, dessen anderes Ende dicht über dem Boden der Erweiterung endigt. Die Handhabung ist sehr einfach. In die Erweiterung wird anfangs nur wenig Wasser oder Bicarbonatlösung hineingegeben. Erst nach Unterbrechung des Kochens wird die Kugel bis zur Hälfte gefüllt. Der Apparat wird von Alt, Eberhardt und Jaeger in Ilmenau angefertigt. *B.*

P. W. Shimer. Ein vereinfachter Reduktionsapparat [3]. — Zur Reduktion von Eisen- oder Phosphormolybdänlösungen empfiehlt Verfasser einen einfachen und wirksamen Reduktionsapparat. Derselbe besteht aus einer weiten Glasröhre von 20 Zoll Länge, die am unteren Ende ausgezogen und abgeschnitten ist. Sie ist in dem ausgezogenen Teile mit einigen Glassplittern, und darüber einen Zoll hoch mit reinem, weißem Sand gefüllt. Dann ist die Röhre mit amalgamiertem Zink gefüllt. Auf die Röhre ist mittels Kautschukschlauch ein Trichter angebracht und an dem Kautschuk-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 620—621. — [2]) JB. f. 1898, S. 670. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 723—724.

schlauch ein Quetschhahn. Das untere Ende der Röhre ist durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen geführt und reicht bis zur halben Höhe eines starkwandigen Kölbchens, in dem man durch eine Saugpumpe oder Verdichtung von Wasserdampf einen Unterdruck herstellen kann. Der Trichter ist an einem Stativ so befestigt, daß Kölbchen und Röhre gut geschüttelt werden können. Die Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit durch die Reduktionsröhre hindurchfließt, wird durch den Quetschhahn reguliert. Aus einer Anzahl von Bestimmungen, die mit dem Apparat ausgeführt sind, geht die gute Wirksamkeit desselben hervor. Die Dauer des Durchflusses der Flüssigkeit soll 3,5 bis 5 Minuten betragen. *B.*

F. A. Gooch und C. A. Peters. Titration von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure [1]). — Auf Grund ihrer Untersuchungen kommen Verfasser zu folgenden Resultaten: Die Titration von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure gibt gewöhnlich ungenaue Resultate infolge Freiwerdens von Chlor aus der Salzsäure; diese Ungenauigkeit kann durch Zusatz eines Mangansalzes (Sulfat oder Chlorid) beseitigt werden. 1 g des Salzes genügt, damit bei der Titration von geringen Mengen (100 bis 500 ccm) in Gegenwart von Salzsäure (5 bis 15 ccm konzentrierter Salzsäure) bei gewöhnlicher Temperatur in An- oder Abwesenheit von Schwefelsäure, gute Resultate erhalten werden. *Op.*

K. R. Koch. Über einige Verbesserungen am Normalbarometer [2]). — Bei einer erneuten Herstellung des Normalbarometers hat Verfasser einige Verbesserungen angebracht, die das Instrument noch weiter vervollkommnen sollten. Da die inneren Elektroden des Hittorfschen Rohres noch nach Monaten okkludierte Gase abgeben und die Einschmelzstellen der Elektroden sehr leicht springen, wurde das Rohr mit äußeren Belegungen versehen. Außerdem wurden die Enden des Rohres mit Messingkappen versehen, so daß die im hohen Vakuum auftretenden Fluoreszenzerscheinungen gut zu beobachten sind. Da das als Barometerabschluß dienende Quecksilber nicht luftfrei sein kann, wodurch das Vakuum verschlechtert wird, und das dadurch bedingte Anschmelzen des Barometers an eine Luftpumpe lästig ist, und hierbei leicht Feuchtigkeit in die Röhren gelangt, so ist an Stelle dieses Abschlusses gleich eine Sprengelsche Luftpumpe mit zweifachem Barometerabschluß gesetzt worden, wodurch man das Vakuum

[1]) Sill. Am. J. 7, 461—467. — [2]) Ann. Phys. 67, 485—488; vergl. JB. f. 1895, S. 444.

stets auf derselben Höhe halten kann. Endlich ist das Gebläse, durch das im offenen Schenkel ein Überdruck hervorgebracht wird, um bei Nichtgebrauch das Quecksilber herunterzudrücken, erst unter Zwischenschaltung eines mit Quecksilber gefüllten V-Rohres mit demselben verbunden, um etwaige Verunreinigungen des Quecksilbers durch den Kautschuk des Gebläses zu verhindern. Die Vorzüge dieser Barometerkonstruktion vor der gewöhnlichen, sind nach Verfasser die folgenden: Änderungen in der Reinheit des Quecksilbers sind durch Einführung des Quecksilbers durch Destillation im Vakuum vermieden. Es können bei einer derartigen Füllung im Barometerrohre beliebig Thermometer angebracht werden, welche die wahre Temperatur des Quecksilbers anzeigen. Etwa an den Wänden hinaufkriechende Luft ruft bei der Größe des Vakuums keine wahrnehmbare Druckveränderung hervor. Auch die Feuchtigkeit, die bei den gewöhnlichen Barometern eine große Fehlerquelle ist, ist bei Gegenwart von so großen Mengen von Phosphorsäureanhydrid vollständig eliminiert. Das mit der Hittorfschen Röhre zu prüfende Vakuum kann durch die Sprengelsche Pumpe jeden Augenblick auf eine gewünschte Höhe gebracht werden. Etwaige Fehler in der nach der Marckschen Methode ausgeführten Ablesungen heben sich, da sie an beiden Stellen mit demselben Betrage auftreten, auf, denn die Achsen der Ablesemikroskope sind genau parallel und der Bau der letzteren der gleiche. Die Instrumente werden von Dr. Mollenkopf, Fabrik physik. und chem. Apparate in Stuttgart, Thorstraße, geliefert. *B.*

K. Ulsch. Die Bestimmung einiger anorganischer und organischer Säuren aus dem Volumen des durch Metall vertretbaren Wasserstoffes [1]). — Die früher [2]) beschriebene Methode zur Bestimmung der Salpetersäure durch Wasserstoffdefizit sucht Verfasser auch auf andere Säuren auszudehnen. Als Reduktionsmittel verwendet Verfasser platiniertes Eisen. Es zeigt sich, daß sowohl die Menge des zur Platinierung verwandten Platinchlorids wie die des Eisenpulvers auf die Größe des entwickelten Wasserstoffvolumens ohne Einfluß ist. Auch die Säurekonzentration kann innerhalb weiter Grenzen (normal bis $^1/_{10}$-normal) schwanken. Nimmt jedoch die Verdünnung der Säure erheblich zu, so wird zu wenig Wasserstoff entwickelt. Die Wasserstoffentwickelung vollzieht sich in den ersten Minuten sehr rasch und läßt dann plötzlich nach, kann dann jedoch als beendet angesehen werden, wenn auch eine lang-

[1]) Chemikerzeit. 23, 624—625, 658. — [2]) JB. f. 1891, S. 2432; f. 1892, S. 2509.

same Nachentwickelung noch stattfindet. Schwefelsäure und Salzsäure ließen sich nach dieser Methode sehr gut bestimmen. Bei der Bestimmung der Phosphorsäure traten insofern Schwierigkeiten auf, als der Angriff der Phosphorsäure viel träger erfolgt, weil das gebildete Eisenphosphat Eisen einschließt und vor dem Angriff der Säure schützt. Von den untersuchten organischen Säuren gaben Oxalsäure und Essigsäure ein um nur wenig zu geringes Gasvolumen. Milchsäure liefert ein zu geringes Volumen. Bei Wein- und Citronensäure verlangsamt sich die anfangs lebhafte Gasentwickelung derart, daß das Ende der Reaktion kaum abgewartet werden kann. Auch ist das frei werdende Gasvolumen bedeutend größer, als sich dies nach dem Carboxylwasserstoffgehalt erwarten läßt. Es zeigt sich, daß auch der Wasserstoff der Hydroxylgruppe allmählich durch Eisen verdrängt und ersetzt wird. *Op.*

R. Schaller. Über Gaswaschapparate und eine schnelle und genaue Methode der CO_2-Bestimmung [1]). — Um einen zum Reinigen und Trocknen von Gasen zweckmäßigen Apparat zu haben, welcher einerseits die zu absorbierende Substanz mit der absorbierenden bei möglichst großer Oberfläche der letzteren in innigste Berührung bringt, bei dem andererseits der von der absorbierenden Substanz nicht ausgefüllte Raum möglichst klein ist, kombiniert Verfasser eine einfache Waschflasche mit einem Bimssteinrohr. Der so erhaltene Apparat stellt ein U-Rohr dar, dessen einer Schenkel eng ist und nur zur Zuleitung des Gases diente. Der andere, weite Schenkel ist mit Glasperlen gefüllt und enthält bis zu seiner halben Höhe die Absorptionsflüssigkeit. Durch die Glasperlen wird das Gas in der Flüssigkeit möglichst verteilt und die Absorption erhöht. Der Raum oberhalb der Flüssigkeit ist mit porösem Material erfüllt, mit Bimssteinstückchen oder besser mit solchen aus porösem Ton, die mit dem Absorptionsmittel getränkt sind. Hierdurch wird einerseits der tote Raum verringert, andererseits die absorbierende Fläche vergrößert und ein Spritzen oder Schäumen der Flüssigkeit unschädlich gemacht. Der weitere Schenkel ist mit einem Stopfen mit Ableitungsröhre verschlossen. Nach demselben Prinzip wurde auch ein Kaliapparat konstruiert. Er besteht aus dem oben beschriebenen U-Rohr, das zur Hälfte mit etwa 2 mm dicken Glaskugeln und 10 ccm 50 proz. Kalilauge beschickt ist. In den oberen Teil des Rohres ist ein kleines, mit 1 ccm Schwefelsäure beschicktes Rohr eingesetzt, das mit doppelt

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 878—880.

durchbohrtem Stopfen verschlossen ist und zum Trocknen der Gase dient, die die Kalilauge passiert haben. Mit diesem Apparat lassen sich Kohlensäurebestimmungen schnell und genau ausführen. Die Entwickelung der CO_2 geschieht in einem weiten Reagenzrohr, die Luft, die durch den ganzen Apparat gesaugt wird, passiert zunächst zwei Kaliröhren von obiger Form; aus dem Entwickelungsgefäß gelangen die Gase in ein Rohr mit Schwefelsäure und werden aus diesem durch einen oder zwei Kaliapparate von obiger Form geleitet. Die Luft wird, um stoßweises Eintreten derselben zu vermeiden, durch eine oder zwei Kapillaren hindurchgesaugt. Ist die Gasentwickelung vorüber, so wird unter Lufthindurchleiten zum Kochen erhitzt und im Luftstrom erkalten gelassen. Die mit dem Apparat erlangten Analysenresultate lassen nichts zu wünschen übrig. Der Apparat wird von C. Gerhardt in Bonn ausgeführt. *B.*

Ein neuer kompendiöser Kaliapparat[1]). — Der Apparat besteht aus vier kleinen, ovalen Glasgefäßen, die zu zwei über- und nebeneinander angeordnet und durch eine gläserne Scheidewand in zwei Teile geteilt sind. Die Gasleitungsröhren sind in den Wandungen eingeschmolzen. Ein seitliches Rohr dient zur Aufnahme von Ätzkali oder Natronkalk. Der Apparat ist klein und leicht und kann auf jeder Analysenwage gewogen werden. Durch diese Anordnung des Apparates muß das hindurchstreichende Gas zweimal die Flüssigkeit passieren, wodurch die Absorption verdoppelt wird. Der Apparat ist gesetzlich geschützt und wird von der Firma Christ. Kob und Co. in Stützerbach in den Handel gebracht. *B.*

W. Garrick Anderson. Eine neue Form des Kaliapparates[2]). — Die leichte Zerbrechlichkeit des Liebigschen Kaliapparates in einer bis jetzt gebräuchlichen Form hat den Verfasser veranlaßt, eine neue Form zu konstruieren, die sich durch ihre Handlichkeit auszeichnet. Das Gas tritt durch eine Röhre ein, die unten zu einer Kugel erweitert ist. Aus den seitlich angebrachten Löchern gelangt das Gas in ein zweites Gefäß, und aus diesem durch zwei Röhren in ein drittes. Diese drei Gefäße sind ineinander geschaltet. *Op.*

Eduard Hankus. Eine neue Modifikation des Apparates zur Gasanalyse[3]). — Der Apparat ist eine Modifikation des Orsatschen Apparates mit Einrichtung zur Bestimmung des Wasser-

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 597. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 119. — [3]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 47, 81—83.

stoffs mittels fraktionierter Verbrennung über Palladiumschwarz und zur Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe. Um die Absorption der Gase zu beschleunigen, läßt sie der Verfasser durch eine Kapillare in die Flüssigkeit eintreten und in dieser in feinen Blasen aufsteigen. Die Einzelheiten werden durch ausführliche Beschreibung und Zeichnung erläutert. *Bdl.*

Max Kaehler. Ein neues Stativ für die Hempelschen Absorptionspipetten [1]). — Da das frühere Stativ für Hempelsche Absorptionspipetten aus Holz oder Eisen jedesmal nur für die Pipette paßte, für welche es gemacht war, und ein Auswechseln der Pipetten mit Schwierigkeiten verknüpft war, da die zweite in dasselbe Stativ nicht paßte, hat Verfasser ein neues Stativ konstruiert, dessen Dimensionen in horizontaler und vertikaler Richtung leicht geändert und befestigt werden können. Die Pipette legt sich dann leicht an die einzelnen Schienen an und kann durch eine Doppelklammer befestigt werden. Dasselbe wird von M. Kaehler und Martini in Berlin angefertigt. *B.*

Ferd. Lorenzen. Apparat zur Analyse von Gasgemischen [2]). — Dieser Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs der Abzugsgase der Kammern in Schwefelsäurefabriken durch ungeübtes Hilfspersonal ist im Prinzip identisch mit einem von Cario [3]) konstruierten und patentierten Apparat. *Op.*

Max Arndt. Vorrichtung zum Anzeigen und Aufzeichnen des Ergebnisses einer durch Absorption ausgeführten Gasanalyse. [D. R.-P. Nr. 100362] [4]). — Diese Vorrichtung hat den Zweck, den volumprozentigen Gehalt einer bestimmten Gasart in einem Gasgemisch selbsttätig dadurch anzuzeigen und zu registrieren, daß das zu untersuchende Gasgemisch durch einen (chemischen) Absorptionsapparat geleitet wird, dessen Funktionen, ebenso wie diejenigen des Registrierapparates, zum Teil mechanisch, zum Teil elektrisch derartig zwangläufig geregelt werden, daß der Gasbehälter zunächst mit dem Gasgemisch gefüllt und sodann abgesperrt wird. Hiernach erfolgt die Ausscheidung des Bestimmungsgases aus dem Gasgemisch durch ein (chemisches) Absorptionsmittel, und nach Beendigung der Absorption wird die dadurch entstandene, dem ausgeschiedenen Bestimmungsgas volumprozentig entsprechende Verdünnung des Gasgemisches angezeigt und registriert. Erforderlichenfalls wird auch eine elektrische Stromverteilungseinrichtung benutzt, so daß der Strom weitere auf die Änderung

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 955—956. — [2]) Chemikerzeit. 23, 81.
[3]) Daselbst 22, 977. — [4]) Patentbl. 20, 136.

der Volumprozente des Bestimmungsgases einwirkende Einrichtungen entsprechend steuert, und daß schließlich die Gaszu- und -ableitungen des Gasbehälters wieder geöffnet werden, damit der letztere von neuem mit einem frischen Gasgemisch gefüllt wird und die einzelnen Vorgänge sich wiederholen können. *Op.*

Paul Fuchs. Beiträge zur Untersuchung von Feuergasen[1]. — Zur *Messung hoher Temperaturen* benutzt Verfasser ein Kalorimeter, in welches er einen auf die zu messende Temperatur erhitzten Nickelbolzen bringt. Aus der Temperaturerhöhung des Kalorimeters, dessen Konstanten angegeben werden, läßt sich die Temperatur des heißen Raumes in bekannter Weise berechnen. — Zur Messung der *Bewegung von Gasen* in Feuerungsanlagen empfiehlt Verfasser ein Differentialmanometer eigener Konstruktion und das Mikromanometer nach Krell. — Zur *kontinuierlichen Untersuchung von Feuergasen* benutzt Verfasser ein Mikromanometer. Es wird darin der Druckunterschied gemessen zwischen einer Säule atmosphärischer Luft und einer gleich hohen Säule von Verbrennungsprodukten der gleichen Temperatur. Je höher der Kohlensäuregehalt der Gase ist, um so größer ist der Druckunterschied. Man kann an dem Mikromanometer direkt die Prozente Kohlensäure ablesen und man kann auch photographisch kontinuierliche Kurven des Kohlensäuregehaltes der Gase aufnehmen. *Bdl.*

Paul Fuchs. Zur Analyse von Rauchgasen[2]. — Zur ständigen Vornahme von Analysen der Feuerungsabgase dient meist der Orsatsche Apparat in der von Fischer gegebenen Modifikation. Der Apparat ist jedoch sehr zerbrechlich und ist die immer wiederkehrende Absorptionsflüssigkeitseinstellung sehr umständlich. Verfasser hat daher einen anderen ähnlichen Apparat zur schnellen Untersuchung von Rauchgasen auf Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd konstruiert, der diese Übelstände nicht besitzt. *Op.*

H. Ost. Zur Analyse von Rauchgasen[3]. — Aus den Versuchen des Verfassers geht hervor, daß man sowohl die schweflige Säure allein wie die Summe der schwefligen Säure plus Schwefelsäure in Rauchgasen am sichersten mit Jodlösung im Lungeschen Zehnkugelrohr, Titrieren der einen Hälfte und Fällung der anderen mit Chlorbaryum bestimmt. An der vorgelegten Thiosulfatlösung kann man sich überzeugen, ob alle Säuren absorbiert sind. *Op.*

---

[1]) Chem. Ind. 22, 382—383. — [2]) Daselbst, S. 109—113. — [3]) Daselbst, S. 139.

Wilhelm Thörner. Beiträge zur Untersuchung der Verbrennungsprodukte von Dampfkesselfeuerungen[1]). — Eine im Auftrage der Eisenbahnbehörden ausgeführte Untersuchung über „Ursache und Verhinderung der starken Oxydation des eisernen Eisenbahnoberbaues im Tunnel" hat den Verfasser veranlaßt, die Verbrennungsprodukte, welche durch die Feuerung in großen Dampfkesseln gebildet werden, zu untersuchen. Um zunächst einen Anhaltspunkt zu gewinnen, ob überhaupt freie Schwefelsäure bei diesem Verbrennungsprozeß gebildet wird, hat Verfasser die Rauchgase des Schornsteins der Röhrenkesselanlage und des Schornsteins der Cornwallkesselanlage untersucht. Nach dem Ergebnis der Analysen sind mehr als zwei Drittel der gefundenen schwefligen Säure als Schwefelsäure vorhanden. Durch einen Zusatz von gebranntem Kalk zu den Kohlen wurde der Gehalt der Rauchgase an Schwefelsäure ein wesentlich geringerer. Da Verfasser findet, daß der Gehalt an freier Schwefelsäure an den kälteren Stellen, z. B. zwischen den Oberkesseln des heißgehenden Röhrenkessels, nicht unwesentlich niedriger ist, als in der Nähe der Feuerung, untersucht er den Flugstaub von den verschiedensten Stellen, um festzustellen, wo sich ein Teil der Schwefelsäure abgesetzt hat. Es zeigt sich, daß dieser Feind der Kesselwandungen nicht nur in den sie bestreichenden Feuergasen, sondern sogar in sehr bedeutender Menge auf und an denselben in der Flugasche aufgespeichert vorhanden ist, wo die Schwefelsäure nur durch die geringen Mengen von in Wasser unlöslichen, schwer flüchtigen Kohlenwasserstoffen oder Harzen und durch die herrschende große Trockenheit an der Zerstörung der Kesselwandungen gehindert wird. Verfasser empfiehlt daher, ein möglichst häufiges Reinigen der Feuerung, und ganz besonders der Kessel- und Röhrenwandungen von Flugstaub. *Op.*

Neue Laboratoriumsapparate: Apparat zur volumetrischen Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in Gasgemischen durch fraktionierte Verbrennung mit Kupferoxyd nach Ed. Jäger[2]). — Der Apparat besteht aus einer Bunteschen, von Jäger modifizierten Gasbürette mit einem angeschmolzenen Röhrchen aus Jenaer Glas. Letzteres dient zur Verbrennung der Gase und ist mit Kupferoxyd gefüllt, damit man das zu verbrennende Gas nicht mit Luft zu mischen braucht. Das eine Ende des Röhrchens ist kapillar. Das Verbrennungsrohr ruht in

[1]) Chemikerzeit. **23**, 331—333. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 173—174.

einem kleinen Ofen, der einem breiten Brenner aufgesetzt ist. Durch das Dach des Ofens ist ein Thermometer eingeführt. Nachdem man das Röhrchen auf 250° erhitzt hat, leitet man das zu verbrennende Gas so lange über das erhitzte Kupferoxyd hin und her, bis eine Volumenveränderung des Gases nicht mehr stattfindet. Das zurückbleibende Gas wird dann in der Bürette sofort gemessen. Der Apparat ist bei Dr. Peters und Rost in Berlin zu beziehen. *B.*

F. F. Raabe. Normalien für Geräte des Chemikers[1]. — Es wird auf die Vorteile bezw. Notwendigkeit hingewiesen, die gebräuchlichsten Geräte des Chemikers, wie Kolben, Glasröhren, Thermometer, Spindeln, Verschraubungen, Klemmen, Stative, Ringe mit Muffen, Meß- und Mischcylinder, Ringe für Wasserbäder u. s. w. nach bestimmten Normalien herzustellen. Auch die Größe von Abdampfschalen, Kasserollen, Bechergläsern soll nicht mehr eine willkürliche sein. Verfasser hat die Firma Kaehler und Martini dafür gewonnen, ihre Apparate nach bestimmten vereinbarten Abmessungen anzufertigen und erbittet Anregungen in dieser Hinsicht nach Braunschweig, Kaiser Wilhelmstr. 29. *B.*

Wagen. Aräometer. Meſsgefäſse.

C. E. Linebarger. Eine Wage zum Schulgebrauch[2]. — Die Wage ist nach Art einer Mohrschen konstruiert. An dem kürzeren Arm des Wagebalkens hängt eine Schale, der andere ist mit einer Teilung versehen, auf welcher durch aufgehängte Ringe von verschiedenem Gewicht das Gleichgewicht hergestellt wird. Die Wage erlaubt Wägungen mit einer Genauigkeit von 1 cg, ist leicht transportabel und nicht besonders empfindlich gegen äußere Einflüsse. Die Gewichte können nicht leicht verloren gehen. Die Wage ist unter der Bezeichnung Chaslyn Balance von Chicago Laboratory Supply and Skale Comp. 31—45 West Randolph Street zu beziehen. *B.*

Chas. F. Mac. Kenna. Apparat für Volumbestimmungen[3]. — Eine Flasche von etwa 175 ccm Inhalt trägt zwei Ansatzrohre, von denen das längere in $^1/_{10}$ ccm geteilt ist und $^1/_{100}$ ccm abzulesen gestattet, das kürzere nur eine kurze Teilung in Kubikcentimeter hat und in der Mitte derselben einen Nullpunkt. Das kürzere Rohr

---

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1032—1034. — [2] Amer. Chem. Soc. J. 21, 31—33; Chem. Centr. 70, 579. — [3] Amer. Chem. Soc. J. 21, 50; Chem. Centr. 70, I, 580.

ist am Ende trichterartig erweitert und durch eine eingeschliffene Kappe, die sich zu einer Röhre verjüngt, verschlossen. An die Röhre setzt sich ein Glashahn an und hinter demselben ein Kautschukdruckballon. Um Messungen mit dem Apparat vorzunehmen, wird der Apparat mit einer Flüssigkeit bis unter die trichterförmige Erweiterung gefüllt, die Kappe aufgesetzt und mit dem Druckballon die Flüssigkeit auf den Nullpunkt gedrückt. Nachdem der Hahn geschlossen ist, kann an der längeren Röhre der Stand der Flüssigkeit abgelesen werden. Nach Einfüllen der zu bestimmenden Substanz durch die trichterförmige Erweiterung wird in derselben Weise eine zweite Ablesung gemacht. Die Differenz der Flüssigkeitsstände in der längeren Röhre gibt das gesuchte Volumen. Man kann in dem Apparate beliebig viele Bestimmungen hintereinander machen. Um Temperaturschwankungen des Apparates während der Versuche zu vermeiden, wird der Apparat mit einem schlechten Wärmeleiter umgeben. *B.*

C. E. Linebarger. Ein einfaches Volumenometer[1]). — Der vom Verfasser beschriebene Apparat ist in mancher Beziehung dem von Mc. Kenna ähnlich und hat vor diesem den Vorzug, daß er ohne weiteres aus Apparaten hergestellt werden kann, die in jedem Laboratorium zu finden sind. Ein weithalsiges Pulverglas ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung eine 10 ccm-Pipette eingeführt ist, die in $^1/_{10}$ ccm geteilt ist und $^1/_{100}$ ccm zu schätzen gestattet. Durch die andere Bohrung ist ein Trichter mit kurzer Röhre eingeführt, welche eine Marke trägt. Der Apparat wird luftfrei mit einer Flüssigkeit gefüllt und durch Drücken oder Saugen an dem Trichterrohr durch Gummischlauch und Quetschhahn auf die Marke eingestellt. Die Stellung der Flüssigkeit in der geteilten Pipette wird dann abgelesen. Dann wird eine gewogene Menge Substanz durch das Trichterrohr eingeführt, wieder auf die Marke eingestellt und aus dem Höhenunterschiede der Flüssigkeit in der geteilten Pipette das Volumen abgelesen. Aus einigen Bestimmungen von Ceylon-Graphit ergibt sich eine gute Zuverlässigkeit des Apparates. Um Temperaturschwankungen zu vermeiden, wird der Apparat mit einem schlechten Wärmeleiter umgeben. *B.*

A. Oberbeck. Über eine neue Art von Volumenometern[2]). — Die Apparate, welche gestatten, das spezifische Gewicht von festen Körpern zu bestimmen, ohne sie in Berührung mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten zu bringen, beruhen auf dem Prinzip

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 435—437. — [2]) Ann. Phys. 67, 209—216.

der Messung einer Druckdifferenz von Luft in einem geschlossenen Apparat mit oder ohne Zusatz des zu bestimmenden Körpers bei beiderseits gleichem Volumen der komprimierten Luftmenge. Es läßt sich aus der Druckdifferenz dann das gesuchte Volumen berechnen. Diese Apparate haben den Nachteil der Kompliziertheit ihrer Form und des teuren Preises. Im Gegensatz hierzu sollte das Instrument des Verfassers klein und bequem sein und die Genauigkeit der früheren vergrößern und zwar ohne Messung des Druckes, so daß auch der Barometerstand keinen Einfluß ausübt. Wenn a_1 und a_2 zwei Luftvolume sind, und diese um v_1 und v_2 vermehrt werden, wird dadurch der vorher herrschende Atmosphärendruck um die Größen p_1 und p_2 vermehrt. Richtet man es nun so ein, daß $p_1 = p_2$ wird, so besteht das Verhältnis $a_1 : v_1 = a_2 : v_2$. Nimmt man nun weiter an, daß die beiden Volumina anfangs gleich groß waren, dadurch aber ungleich geworden sind, daß in dem einen ein Körper vom Volumen x eingeführt wurde oder $a_1 = a$ und $a_2 = a - x$, so ist $(a - x)/a = v_2/v_1$, d. h. $x = a(v_1 - v_2)/v_1$. Der Apparat besteht aus zwei Glasröhren, die auf einem horizontalen Brettchen mit drei Stellschrauben angebracht sind. An dem einen Ende sind aufrecht kleine Gefäßchen an dieselben angeschmolzen mit abgeschliffenen Rändern, so daß dieselben mit Glasplatten geschlossen werden können. Die anderen Enden der Glasröhrchen sind durch ein T-Stück verbunden, das seinerseits mit einem verstellbaren Quecksilberreservoir verbunden ist. Neben den Glasröhren sind Millimeterskalen angebracht. Man stellt zunächst das Quecksilber auf den Anfang der Skala ein, dann werden die Gefäße geschlossen und durch Senken des Quecksilberreservoirs in den beiden Gefäßen eine Volumvergrößerung herbeigeführt. Die Enden der Quecksilberfäden stehen, falls die Gefäße und Röhren gleich groß sind, an derselben Stelle der Skala. Wird jetzt der Anfangszustand wieder hergestellt und ein zu untersuchender Körper in eins der Gefäße gebracht, so reicht bei nunmehrigem Vergrößern des Volumens der Quecksilberfaden in der einen Röhre weniger weit zurück als in der anderen Röhre. Waren nun die beiden Volumen an sich gleich a, so unterscheiden sie sich jetzt durch x; sind ferner die Röhren gleich weit, und die Ablesung an den Skalen bezüglich m_1 und m_2, so ist wie oben $v_1 = qm_1$, $v_2 = qm_2$ und $x = a(m_1 - m_2)$ m_1. Ist nun a bekannt, so ergibt sich x. Die Größe a kann leicht nach demselben Verfahren ermittelt werden, wenn man zur Bestimmung einen Körper wählt, dessen spezifisches Gewicht und Volumen mit der Wage ermittelt ist. Sind die beiden Räume

nicht genau gleich oder die Weite der Röhren nicht gleich oder dieselben nicht kalibrisch, so können die Bestimmungen doch gemacht werden. Auch hierfür läßt sich eine Formel zur Berechnung von x aufstellen. Es ist notwendig, daß das Quecksilber und die Röhren rein und trocken sind. Gewöhnlich ist das Mittel aus fünf oder sechs Einzelbeobachtungen richtig. Die Glasgefäßchen sind mit Glaseinsätzen versehen zur Aufnahme von Substanzen und gleichzeitig, um zu verhindern, daß Substanzen in die Röhre hineinfallen. Das Volumen dieses Einsatzes wird vorher mit bestimmt. Aus einer Reihe von Beispielen ergaben sich sehr gute Resultate und eine Empfindlichkeit des Apparates, welche drei- bis viermal so groß ist als bei dem Paalzowschen Apparat. Gesteigert wird die Empfindlichkeit noch durch Anwendung engerer Röhren und sehr kleiner Gefäßchen, obwohl auch hier eine Grenze besteht, indem durch Verengerung der Röhren die Beweglichkeit des Quecksilbers gehemmt wird. *B.*

Paul Fuchs. Temperaturkorrektionstafeln für pyknometrische Messungen und über Werte zur Reduktion der Beziehungen D_{15}^{15} auf D_4^{15} [1]). — Da bei Bestimmung des Volumens eines Pyknometers durch Auswägung mit Wasser oder Quecksilber die Innehaltung einer bestimmten Temperatur für dieselbe mit Schwierigkeiten verknüpft ist, gibt Verfasser zur Reduktion der bei einer Temperatur t vorgenommenen Füllung unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Füllmaterials und des Glases auf die Normaltemperatur eine Reihe von Tabellen an. I enthält die Werte der Volumenänderung gläserner Gefäße unter Zugrundelegung des mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Jenaer Glases 16‴ 0,000024 für 1°. II enthält die durch die Temperatur bedingte Änderung des Wasserinhaltes. Um diese zweifache Änderung in einer Rechnung zu vereinigen, ist die Tafel III berechnet. Um Dichtigkeiten bei 15° auf solche bei 4° und umgekehrt leicht umrechnen zu können, dient Tafel IV, mit Hilfe deren man durch einfache Addition oder Subtraktion gleich die Werte erhält. *B.*

Heinrich Göckel. Neues Pyknometer speziell für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes leichter Flüssigkeiten [2]). — Um dem Übelstande, daß Pyknometer mit spezifisch leichten Flüssigkeiten zum Temperieren in ein Gefäß mit Wasser gebracht umfallen, zu begegnen, hat Verfasser dieselben mit einem massiven Glasfuß versehen, dessen Gewicht so groß ist, daß es auch mit Flüssigkeiten von sehr niedrigem spezifischen Gewicht in Wasser

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 25—27. — [2]) Daselbst, S. 1194.

sicher steht. Das Pyknometer kann auch zur Bestimmung spezifisch schwerer Körper dienen. Ein weiterer Vorteil ist der, daß das Pyknometergefäß allseitig mit dem Wasser in Berührung kommt und so dessen Temperatur schneller annehmen kann. Der Apparat wird von der Firma Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau angefertigt. *B.*

Heinrich Göckel. Bericht über neue Apparate der Firma Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau [1]). — Pyknometer mit eingedrückten Wandungen zur möglichst schnellen Temperierung eingefüllter Flüssigkeiten (D. R.-G. M. 112562) nach Glatzel. Da die Temperierung des Kernes eingefüllter Flüssigkeiten bei den gebräuchlichen Pyknometern von kugeliger Form meist längere Zeit dauert, so werden an Stelle derselben Gefäße empfohlen mit beliebig eingedrückten Wandungen, wodurch die Entfernung des Kernes von der Wandung wesentlich verringert wird. Als beste Form hat sich eine mit sternförmigem Querschnitt mit drei Zähnen herausgestellt. Vergleiche der verschiedenen Formen von Pyknometern ergaben, daß bei denjenigen mit sternförmigem Querschnitt der Temperaturausgleich in der Hälfte der Zeit erreicht ist. *B.*

A. Minozzi. Eine Modifikation des Sprengelschen Pyknometers [2]). — Das von Ostwald und Ruppin [3]) modifizierte Sprengelsche Pyknometer wurde vom Verfasser in einzelnen Punkten verbessert, besonders um es auch bei Arbeiten mit Flüssigkeiten mit hohem Ausdehnungskoeffizienten, sowie mit leicht flüchtigen und hygroskopischen Flüssigkeiten geeignet zu machen. Das eigentliche Pyknometergefäß ist nach oben verengt und trägt einen trichterförmigen Aufsatz, in welchem einerseits eine kleine Verschlußklappe, andererseits ein kleiner Helm eingeschliffen ist zur Verbindung mit einer Saugvorrichtung. Auf das andere Ende des Apparates, das Kapillarrohr, ist ein anderes, rechtwinkelig umgebogenes aufgeschliffen, welches zum Füllen des Apparates dient. Auch dieses Ende kann durch eine aufgeschliffene Kugel verschlossen werden. Aus diesem Pyknometer kann bei Ausdehnung der in demselben befindlichen Flüssigkeit durch Temperaturerhöhung nichts ausfließen, da die Flüssigkeit in dem trichterförmigen Aufsatz genügend Platz findet. *B.*

Paul Fuchs. Über die Werte empirischer Aräometerteilungen [4]). — Da sich bei den älteren Aräometern mit empirischer Skala die

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 494—495. — [2]) Gazz. chim. ital. **29**, I, 406—407; Accad. dei Lincei Rend. **8**, I, 450. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 467; JB. f. 1894, S. 73. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **38**, 333—341.

Richtigkeit der Teilung auf Grund fundamental festgelegter Zahlenwerte nicht feststellen läßt, hat Verfasser an einigen zuverlässigen Instrumenten Bestimmungen ausgeführt und in einer Anzahl von Tabellen zusammengestellt. Als Vergleich ist die rationelle moderne Beauméskala mit aufgeführt. Die zu dem Beauméaräometer gehörige Tafel ist nach der Formel $d_n = 144{,}32/(144{,}32 - n)$ berechnet, worin d die Dichte und n den Grad der Verdünnung bezeichnet. Für den Laugenprober nach Beck ist dieselbe nach der Formel $d_n = 170{,}0/(170{,}0 - n)$, für das Cartiersche Instrument für Ammoniak und Spiritus nach der Formel $d_n = 137{,}61/(126{,}85 + n)$ berechnet. Die Ölwage nach Fischer ist nach der Formel $d_n = 400/(400 + n)$ berechnet. Die Gradaräometer für schwere und leichte Öle wie die Fischersche Ölwage. Die Tafel enthält die Beziehungen zwischen den Dichten und Ölgraden. Das Prozent-Salinometer gibt die Beziehung zwischen Prozentgehalt und Dichte mit für technische Zwecke kaum genügender Genauigkeit. Die für das hundertteilige Prozentaräometer für Salzsäure und für Essigsäure angegebenen Tafeln enthalten die Beziehungen zwischen den einzelnen Graden zur Dichte und dem Prozentgehalt. *B.*

Paul Fuchs. Über Aräometer mit Temperaturkorrektionsskalen [1]. — Um seine Aräometer mit Gewichtsprozentskala ohne Temperaturkorrektionstabelle direkt zu Messungen bei jeder anderen als der Normaltemperatur benutzen zu können, hat Verfasser Skalen hergestellt, welche gleichzeitig Gewichtsprozente und die Korrektionswerte enthalten, welche einem Temperaturgrad Differenz gegen die Normaltemperatur entsprechen. Diese Werte werden für Temperaturen über 15° dem Resultate addiert, unter 15° davon abgezogen. Die Reduktionswerte sind für Skalen mit 1 oder 0,5 Prozenteinteilung in 0,05 Prozenten eingetragen, für genauere Skalen kann eine Einteilung in 0,005 Prozenten ausgeführt werden. Die Aräometer mit Temperaturkorrektionsskalen können durch G. A. Schultze, Berlin SW., Schönebergerstraße 4, bezogen werden. *B.*

Heinrich Göckel. Über die geaichten Aräometer [2]. — Im Verfolg seiner Mitteilung über die notwendige bessere Definition von Aräometerangaben [3] fordert Verfasser nochmals für die Aräometer, bei welchen aus der Bestimmung des spezifischen Gewichts direkt vermittelst Tabellen der Prozentgehalt der betreffenden Lösung ermittelt wird, eine genaue Angabe auf dem Instrument,

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 15—16. — [2]) Daselbst, S. 712—715. — [3]) JB. f. 1898, S. 291.

auf welche Temperatur die betreffende Messung korrigiert werden muß. So ergibt sich durch Ungenauigkeit in der Angabe der Normaltemperatur bei einer Zuckerlösung, die bei 20° oder 4° gespindelt wurde, und auf Wasser von 20° oder 4° umgerechnet wurde, eine Differenz im Zuckergehalt um 0,4 Proz. Die Spindeln müssen so konstruiert sein, daß eine Kontrolle derselben unter Benutzung von Tafeln, aus denen die Beziehungen zwischen den spezifischen Gewichten reiner Zuckerlösungen und den bezüglichen Angaben von Prozentaräometern ersichtlich ist, jederzeit ausgeführt werden kann. Ebenso verhält es sich mit den Laktodensimetern. Die von der königlich sächsischen Prüfungsanstalt herausgegebenen Instrumente werden auf 4° als Normaltemperatur bezogen und von der königlich baierischen Kommission auf 15°, ohne daß angegeben ist, auf die Volumeneinheit des Wassers von welcher Temperatur die Messungen zu beziehen sind. Berechnet man das eine Mal auf 15 : 15, das andere Mal auf 15 : 4, so beträgt die Differenz gerade einen ganzen Milchgrad. *B.*

Domke. Über das Differentialaräometer von Fuchs und die zugehörigen Umrechnungstabellen [1]). — Verfasser hält es für sehr bedenklich, für Dichtemessung verschiedener Flüssigkeiten ein und dasselbe Aräometer zu benutzen, denn der am Stengel der Spindel sich bildende Wulst, welcher mit seinem ganzen Gewicht an dem Aräometer hängt, habe bei verschiedenen Flüssigkeiten sehr verschiedene Größe. Ein richtiges Aräometer liefere nur dann zuverlässige Resultate, wenn es lediglich in der Flüssigkeit benutzt wird, für welche es berichtigt ist. Ferner schließe die von Fuchs gewählte Spindelbelastung keine Veränderlichkeit des Aräometervolumens mit absoluter Sicherheit aus. Die Umrechnungstabellen seien nach Formeln berechnet, die nur ungenaue Näherungsformeln darstellen, bei denen einige Glieder, die Verfasser des näheren ableitet, vollständig vernachlässigt seien und die schon mehrere Einheiten der dritten Decimale ausmachen. Komme hierzu noch die Unsicherheit im Volumen des Instrumentes, so sei kaum noch die zweite Stelle der gefundenen Zahl hinreichend genau. *B.*

A. W. Stokes. Automatische Büretten [2]). — Der erste Apparat besteht aus einem Meßrohr, dessen Ende aus einem massiven Glaskonus besteht mit einer nach außen rechtwinkelig umgebogenen Bohrung. Jeder Konus ist in geschliffenen Lagern drehbar. Letztere enthalten seitliche Ansatzröhren, die bei geeigneter Drehung des Pipettenkörpers mit den Bohrungen in den

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 370—371. — [2]) Analyst 24, 4.

Konussen kommunizieren. Zwei dieser Ansatzröhren stehen mit einer Vorratsflasche in Verbindung, die untere zum Füllen, die obere um die überfließende Flüssigkeit in die Vorratsflasche zuzückzuleiten. Durch eine Drehung werden beide Verbindungen abgesperrt. Durch weitere Drehung um 180° zur ersten Stellung steht der Bürettenkörper mit den beiden anderen kürzeren Ansatzstücken der Lager in Verbindung, dem unteren zum Ablaufen, dem oberen als Lufteinlaß. Eine weitere Form der Bürette ist durch einen Stopfen verschlossen, durch welchen ein Kapillarrohr reicht, welches als Überlaufrohr dient, und so lang ist, daß die Flüssigkeit in demselben bis zur Höhe derselben in der Vorratsflasche steigen kann und es hierzu nur eines Tropfens bedarf. Durch einen am unteren Ende der Bürette angebrachten, mit zwei Bohrungen versehenen Glashahn wird Füllung und Entleerung der Bürette bewirkt. Eine dritte Form stellt eine Kombination zweier Büretten dar, die in einem Glashahn mit drei Bohrungen endigen, die Bohrungen sind so eingerichtet, daß, wenn die eine Bürette abläuft, sich gleichzeitig die zweite füllt. *B.*

H. Droop Richmond. Eine automatische Bürette[1]). — Um das Überlaufen von Büretten, die von unten gefüllt werden, zu vermeiden, ist die Bürette oben zu einer feinen Überlaufspitze ausgezogen, welche in dem höchsten Punkte eines kleinen kugelförmigen Aufsatzes endigt. An dem Aufsatz ist unten ein Rohr angeschmolzen, welches in die Vorratsflasche führt. Ist die Bürette gefüllt, so wird die aus der Spitze in den kugelförmigen Aufsatz übertretende Flüssigkeit durch den Druck der in dem Aufsatz komprimierten Luft in das Vorratsgefäß hinübergedrückt. Die Vorrichtung läßt sich in dieser oder in einer cylindrischen Form auf jeder Bürette anbringen. *B.*

F. Stöber. Über Titrierbüretten und Scheidetrichter[2]). — I. Für die Fälle, in welchen die Mohrsche Quetschhahnbürette von der gewöhnlichen Form nicht angewandt werden kann, wendet Verfasser eine Bürette an, bei welcher der Quetschhahn an einem zweimal nach unten umgebogenen, auf die Bürette aufgesetzten Glasrohr sich befindet. Das Ablaufende ist in ein kleines Kölbchen eingeschliffen. Die Füllung geschieht entweder von unten durch Ansaugen oder von oben bei angesetztem Kölbchen. *B.*

Heinrich Göckel. Eine neue automatische Pipette mit Flüssigkeitsreservoir[3]). — Selbsteinstellende Meßpipetten sind von

[1]) Analyst 24, 2—4. — [2]) J. pr. Chem. 59, 595. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 10.

John Sebelien konstruiert worden und mit geringen Abänderungen als Säureautomat nach Hugershoff von Haber zur Abmessung von konzentrierter Schwefelsäure benutzt worden. Diese Pipetten haben eine weite Hahnbohrung, durch welche die Flüssigkeit aus dem scheidetrichterartigen Reservoir in die Pipette abfließt. Bei kleinen Meßgefäßen kann die Bohrung nicht so groß gemacht werden; man hat deshalb den Hahn noch mit einer zweiten Bohrung als Ausweg für die Luft aus der Pipette versehen. Es kann aber bei dieser Anordnung zu leicht Flüssigkeit nach außen gelangen, was bei konzentrierter Schwefelsäure sehr unangenehm ist. Um diesem Übelstande abzuhelfen, hat Verfasser das scheidetrichterartige Reservoir durch zwei Röhren mit der Pipette verbunden, von denen die eine durch eine Röhre, die im oberen Teile des Reservoirs endigt, fortgesetzt wird. Der oberhalb der Pipette befindliche Hahn hat dementsprechend zwei Bohrungen, die auf die beiden Röhren passen, und außerdem eine Rille eingeschliffen, welche die Pipette mit der äußeren Luft verbindet, sobald man die Pipette gefüllt hat und abfließen lassen will. Bei der Füllung der Pipette ist darauf zu achten, daß nicht zu viel Flüssigkeit in die der zweiten Bohrung aufgesetzte längere Röhre eintritt, da sonst durch dieselbe nicht die Luft aus der Pipette entweichen kann. Der Apparat ist in allen gewünschten Größen des Reservoirs und des Meßgefäßes bei Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau zu erhalten. *B.*

A. Gawalowski. Neuerungen an Laboratoriumsgerätschaften[1]. — Einen Bürettenhalter stellt man sich aus zwei ⊃-förmig geschnittenen Blechstücken her, vernietet die beiden horizontalen Arme aufeinander, so daß ein oberer langer auf einen unteren kürzeren zu liegen kommt, und biegt diese um die Bürette herum. Aus einem der vertikalen Teile, welcher etwas breiter ist als der andere, schlägt man eine federnde Zunge heraus und biegt sie federnd um; die vertikalen Teile werden um ein Stativ gebogen. *B.*

A. Gawalowski. Neuerungen an Laboratoriumsgerätschaften[2]. — Ein guter Bürettenschwimmer wird aus einem dünnen Glasröhrchen hergestellt von der Form des Erdmannschen. Man bringt in diesen ein Aluminiumröllchen mit drei Horizontalschlitzen oder einer durchlochten punktierten Linie. An Stelle des Aluminiumröllchens kann man auch ein solches aus Glanzpapier mit denselben Marken anwenden. *B.*

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 239. — [2]) Daselbst, S. 238.

A. Gawalowski. Neuerungen an Laboratoriumsgerätschaften[1]). — Ein Bürettenablauf wird derart hergestellt, daß man in eine Glasröhre an einer Stelle mit einem Eisendorn in der Lötrohrflamme ein Loch nach innen stößt, diesem gegenüber an der anderen Glaswandung eine Ausbuchtung von innen nach außen drückt, hierauf das Rohr etwas unterhalb dieser Stelle staucht und an beiden Enden zu Spitzen auszieht, so daß das Rohrstück die Länge eines gewöhnlichen Bürettenablaufes erhält. Dieses verbindet man mittels Kautschukschlauches mit der Bürette. Die Ausbuchtung dient dazu, die Stelle der Öffnung leicht zu finden; quetscht man nun den Schlauch an dieser Stelle gegen die Öffnung hin zusammen, so wird diese frei und es kann aus der Bürette Flüssigkeit abfließen, während dieselbe beim Nachlassen des Druckes verschlossen wird. Der Vorteil, den diese Form gegen ähnliche von Mohr und Leybold hat, liegt in der Anbringung der Ausbuchtung, welche das Auffinden der Öffnung erleichtert, und darin, daß durch Anbringung der Stauchung eine Verschiebung der Röhre im Schlauche unmöglich wird. Der Apparat kann in dieser Form auch als Sperrventil für durchgehende Gase benutzt werden, es dürfen dann aber keine Spitzen ausgezogen werden. *B.*

Wilhem Steinfels. Schutz der Absorptionsmassen bei Titrierapparaten[2]). — Bei der Zu- und Abflußbürette werden die Lösungen, die nicht titerbeständig sind, vor den in der Luft befindlichen Stoffen, die ihren Titer verändern können, durch Absorptionsmassen geschützt. Diese Absorptionsmassen (z. B. Natronkalk) verlieren jedoch bald ihre schützende Eigenschaft, weil sie, auch wenn nicht titriert wird, stets mit der Luft in Berührung bleiben und so bald verderben. Verfasser schlägt daher vor, das Öffnen des Aufschlußhahns der Standfläche zugleich mit dem Aufschließen des Luftzuführungsrohrs, das Zuschließen des Hahnes aber mit der beiderseitigen Schließung der die Absorptionsmasse enthaltenden Röhre zu verbinden. Am bequemsten läßt sich dies mit einem Glashahnkörper erreichen, der drei entsprechende Bohrungen besitzt. Für alkalische Lösungen ist die Verwendung eines Glashahnes untunlich. Hierfür beschreibt Verfasser einen einfachen Excenterapparat, an dem durch Niederdrücken eines Hebels drei Schläuche zu gleicher Zeit abgequetscht werden können. *Op.*

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 237—238. — [2]) Daselbst, S. 154—165.

Pumpen. Gasentwickler. Exsiccatoren.

Gustav Rauter. Über Druckbirnen aus Steinzeug[1]). — Zur Förderung von Flüssigkeiten werden Druckbirnen aus Steinzeug empfohlen, die, wenn sie mit einem Holzmantel umgeben werden, der mit Cement ausgegossen wird, einen bedeutenden Innendruck aushalten können und lange haltbar sind. Der von der Firma E. March Söhne, Charlottenburg, neuerdings nach dem Vorschlage von Bode hergestellte derartige Apparat ist so eingerichtet, daß er sich vollständig füllt. Die Kugel hat unten ein Ansatzrohr mit Kugelventil, durch welches die Flüssigkeit in den Apparat eintritt. Auf der oberen Seite ist die Steigeröhre bis auf den Boden der Kugel eingeführt und ein Hahn mit winkeliger Bohrung und zwei Ansatzstutzen. Beim Füllen ist der Hahn so gestellt, daß das Innere der Kugel mit dem auf den einen Stutzen aufgestellten Glasrohre in Verbindung steht, in welchem der Stand der Flüssigkeit die Beendigung der Füllung anzeigt. Nachher wird der Hahn so gedreht, daß der zweite Stutzen, an welchem eine Druckluftleitung angeschlossen ist, mit dem Inneren der Kugel kommuniziert. Der innere Druck bewirkt mittels der mit Schrot beschwerten eingeschliffenen Ventilkugel die Absperrung des Zuflusses und Hebung der Flüssigkeit durch das mittlere Rohr. Der Apparat hat vor den früheren den Vorzug der bequemen Reinigung. Es werden Apparate von 150 bis 500 Liter Inhalt angefertigt. *B.*

Arthur Rosenheim. Ein neuer Aspirator[2]). — Derselbe besteht aus zwei unten tubulierten Flaschen, deren untere Tuben durch eine Schlauchleitung verbunden sind. Auf die Flaschen sind zwei von Sachs konstruierte Glasventile aufgesetzt. Dieselben bestehen aus einer oben rechtwinkelig umgebogenen Glasröhre, welche in der Mitte eine cylindrische Erweiterung hat, die einen Ventilkegel, ein am unteren Ende leicht eingeschliffenes Glasstäbchen, enthält. Unterhalb der Erweiterung ist ein Λ-förmiges Rohr angeschmolzen, dessen rechter Schenkel ebenfalls erweitert ist und ein gleiches Ventilstäbchen enthält. Die beiden erstgenannten Ventilröhren sind durch Kautschukschläuche in einem T-Stück mit der Gaswaschflasche verbunden. Die beiden anderen Ventilröhren endigen frei. Von den beiden Flaschen, die sich auf verschiedenem Niveau befinden, ist die obere mit

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1157. — [2]) Ber. 32, 1831—1833.

Wasser gefüllt; indem dieses in die untere Flasche abfließt, erzeugt es in letzterer einen Überdruck, der sich durch die Ventilröhre und die Waschflasche fortpflanzt und einen konstanten Luftstrom erzeugt. Ist die obere Flasche leer gelaufen, so brauchen die Flaschen nur umgestellt zu werden, damit der Luftstrom von neuem beginnt. Will man saugen, so brauchen nur die Enden der anderen Ventilröhren mit dem T-Stück verbunden zu werden. Die Ventile, sowie der ganze Apparat können durch Reinhold Burger, Berlin N., Chausseestraße 2 E, bezogen werden. *B.*

J. Haußer. Ein Druckregulator für die Saugpumpe[1]). — Der Apparat beruht, wie der von Anger angegebene, auf den durch Schwankung des Druckes einer Saugpumpe verursachten Vibrationen einer Kautschukmembran, durch welche eine Luftzuführungsleitung geöffnet oder verschlossen wird, ist aber viel einfacher als der Angersche. Derselbe besteht aus einem geraden Vorstoß, dessen unteres Ende mit der Luftpumpe verbunden wird. In diesen ist mittels Kautschukstopfens ein unten mit einer Kautschukmembran verschlossenes Glasrohr eingesetzt, das an dem oberen Ende einen ebenfalls mit der Luftpumpe zu verbindenden seitlichen Stutzen trägt. In das innere Rohr ist bis auf den Boden der Membran ein bewegliches Glas- oder Metallrohr eingesetzt, das zur Luftzuführung dient. Schwankungen des Vakuums haben Schwankungen der Kautschukmembran zur Folge, wodurch die äußere Luft zugelassen oder abgesperrt wird. *B.*

Georges Chatanay. Sicherheitsapparat, um das Zurücksteigen des Wassers in Rezipienten zu vermeiden, welche mit der Wasserstrahlpumpe luftleer gemacht worden sind[2]). — Der Apparat besteht aus einer mindestens 760 mm langen Glasröhre, welche in einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen befestigt ist. Letzterer verschließt ein 12 bis 13 cm langes und 3 cm weites Präparatenglas. Das untere Ende der Röhre trägt einen dünnen und leichten Kautschukschlauch, welcher andererseits mit einem dünnen Glasröhrchen verbunden ist, das durch einen zweiten Gummistopfen von geringerem Durchmesser als das Präparatenglas hindurchführt, so daß er auf Quecksilber, welches den Boden des Präparatenglases einige Centimeter hoch bedeckt, schwimmt. Durch den das Präparatenglas verschließenden Stopfen ist eine zweite Röhre bis dicht über dem Schwimmer eingeführt, deren äußeres Ende mit der Wasserpumpe in Verbindung steht. Die lange Röhre ist an den rechten Arm eines ⊓⊓-Rohres an-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 253—254. — [2]) J. Pharm. Chim. 9, 524—527.

geschlossen, der mittlere Arm mit dem zu evakuierenden Gefäß und der linke Arm mit einem Manometer verbunden. Läßt der Wasserdruck nach, so tritt das Quecksilber durch das Röhrchen im Schwimmer in den Kautschukschlauch und die lange Röhre, so daß das Wasser nicht in die Rezipienten gelangen kann. *B.*

Horace Jervis. Eine Filterpumpe. Zusatz[1]). — Vor einiger Zeit[2]) beschrieb Verfasser eine Methode, Flüssigkeiten durch einen mittels einer Filtrierpumpe hindurchgesaugten Luftstrom zu bewegen. Es stellte sich heraus, daß bei plötzlichem Nachlassen des Druckes das Wasser aus der Pumpe zurücksteigt und die Substanz durch das Lufteintrittsrohr hinausgedrückt wurde. Um dies zu vermeiden, schaltet Verfasser zwischen Pumpe bezw. dem vor der Pumpe angebrachten Reservoir einer Woolfschen Flasche und der Flasche mit der Substanz ein Pulverglas ein, in dessen Hals eine unten stark verjüngte Röhre nicht luftdicht eingesetzt ist. Die Röhre ist oben mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen, in welchem die Verbindungsröhren mit der Substanzflasche und dem Reservoir endigen; die Verjüngung der Röhre taucht wenig in Quecksilber ein, das sich auf dem Boden des Pulverglases befindet. Beim Saugen der Pumpe wird etwas Quecksilber in der Röhre in die Höhe gezogen, beim Zurückschlagen des Wassers findet die Luft durch das Quecksilber einen Ausweg, ohne daß die Flüssigkeit aus der Substanzflasche hinausgedrückt wird. *B.*

Max Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate[3]). — Rückschlagventil für Wasserstrahlluftpumpen nach Dr. Bölsing. Der Apparat besteht aus einem 4 bis 5 cm langen Glasrohr von etwa 18 mm Weite. Der untere Teil des Rohres enthält eine Einschnürung, auf welcher eine dünne Metall- oder Glasplatte gelagert ist. Unter der Einschnürung ist das Rohr verjüngt und endigt in einer engeren Röhre mit Wulst als Schlauchansatzstück. Das der Platte gegenüberliegende Ende des Rohres ist durch einen Gummistopfen verschlossen, durch welchen eine engere Röhre soweit hindurchgeführt ist, daß das Ende derselben, über welches ein doppelter Gummischlauch gezogen ist, etwa 2 mm von der Platte absteht. Das nach außen ragende Ende der Glasröhre hat in der Mitte eine etwa 1 mm weite Öffnung, die durch einen Gummiring verschlossen werden kann und endigt in einem Schlauchansatz. Beim Gebrauch dieses Ventils wird

[1]) Chem. News 79, 86. — [2]) Daselbst 74, 63. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 711—712.

beim Nachlassen des Druckes die Platte so fest gegen die untere Öffnung des Glasrohres gedrückt, daß kein Wasser durchdringen kann und das Vakuum sehr lange erhalten bleibt. *B.*

E. U. Chatelain. Eine neue Quecksilberluftpumpe[1]). — Der Apparat besteht aus zwei Glaskugeln, die übereinander angeordnet sind und zwischen welchen sich ein Glashahn mit drei voneinander unabhängigen Bohrungen befindet. Die obere Kugel trägt einen gewöhnlichen Glashahn mit Rohr zur Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe. Die untere Kugel ist durch einen Schlauch mit einem Quecksilberreservoir verbunden. Mit der einen Hahnbohrung ist das zu evakuierende Gefäß durch einige Nebenapparate verbunden. Hat man die beiden Kugeln, soweit es möglich ist, mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe luftleer gemacht, so dreht man den Hahn so, daß die untere Kugel abgesperrt und gleichzeitig das zu evakuierende Gefäß mit der Pumpe verbunden ist. Ist der Druck bis auf 3 bis 4 cm gesunken, so wird der Hahn zur Pumpe geschlossen und die Luft aus der unteren Kugel durch das Quecksilber in die obere gedrückt. Dann verbindet man das zu evakuierende Gefäß mit der unteren Kugel, die durch Senken des Quecksilbers luftleer geworden ist, und zieht so den Rest der Luft aus dem zu evakuierenden Gefäße. Man kann diesen Vorgang je nach der Verdünnung, die man erreichen will, mehrere Male wiederholen. *B.*

F. Friedrichs. Automatische Quecksilberluftpumpe[2]). — Bei dieser, der Boltwoodschen Konstruktion ähnlichen Luftpumpe sollte etwas einfaches und billiges für den Laboratoriumsgebrauch geschaffen werden. Die einzelnen Teile sind mit starken Kautschukschläuchen verbunden und können leicht auseinandergenommen und gereinigt werden. Die Röhrenweite ist so gewählt, daß nur soviel Quecksilber und Luft hindurch geht, wie zu einer guten Wirkung der Pumpe nötig ist. Das auf das Fallrohr aufgesetzte Manometer gibt das Vakuum nicht genau an, dient aber zur leichten Kontrolle für die Wirkungsweise der Pumpe. Bei Anwendung einer gut wirkenden Wasserstrahlpumpe arbeitet der Apparat ohne Aufsicht und liefert mit wenig Quecksilber in kurzer Zeit ein hohes Vakuum. Zwei Handgriffe genügen, um die Pumpe in Gang zu setzen oder abzustellen. Eine nähere Beschreibung ist im Original nicht gegeben, dafür aber eine Zeichnung. Der Apparat wird von der Firma Greiner u. Friedrichs in Stützerbach in Thüringen in den Handel gebracht. *B.*

---

[1]) Compt. rend. **128**, 1131—1132. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 498.

C. Frerichs. Quecksilbervakuummeter[1]). — Da die gebräuchlichen Vakuummeter und besonders die den Manometern nachgebildeten Federvakuummeter im allgemeinen und besonders bei höherem Vakuum sehr ungenaue Angaben machen und bei der Leichtigkeit der Feder besonders empfindlich gegen chemische Einflüsse sind, hat Verfasser ein Quecksilbervakuummeter konstruiert, bei welchem obige Fehler vermieden sind. Dasselbe besteht aus zwei getrennten Barometerröhren, die mit ihrem unteren Ende in ein Gefäß mit Quecksilber tauchen. Die eine Röhre ist oben geschlossen und mit Quecksilber gefüllt und stellt ein eigentliches Barometer dar. Die zweite Röhre ist oben offen und kann mit der Vakuumleitung verbunden werden. Zwischen beiden Röhren befindet sich eine verschiebbare Millimeterskala mit dem Nullpunkte am oberen Ende, so daß derselbe bei jeder Beobachtung auf die Höhe der Barometersäule eingestellt werden kann. Das in der anderen Röhre aufsteigende Quecksilber gibt dann sofort die Höhe des Vakuums an. Als Vorteile des neuen Instrumentes werden die Genauigkeit der Angaben angeführt, welche unabhängig vom äußeren Luftdruck sind, daß die Ablesung direkt die Luftleere angibt, und daß im Gegensatze zu den abgekürzten Heberbarometern, bei welchen man die Skala beständig verschieben muß, die Einstellung bei einigermaßen unveränderlichem Luftdruck nur sehr selten notwendig ist. Das alleinige Ausführungsrecht hat die Firma Geißler Nachfolger in Bonn übernommen. *B.*

G. Guglielmo. Eine Modifikation der Geißlerschen Luftpumpe[2]). — Statt durch das gläserne Fallrohr ist das bewegliche Gefäß mit der feststehenden Kugel durch einen Schlauch verbunden. Das Quecksilber gelangt beim Anheben des beweglichen Gefäßes zunächst in ein Zwischengefäß, in dem sich die mitgerissenen Luftblasen ansammeln und aus dem sie durch einen Hahn entfernt werden können. Der Hahn, der die Verbindung zwischen dem auszupumpenden Gefäße und der Luftpumpe bezw. zwischen dieser und dem Sammelgefäße für das ausgepumpte Gas herstellt, ist kapillar und vermag eine kleine Menge Gas aufzunehmen, wenn er geschlossen ist. Das Verhältnis seines Volumens zu dem der Kugel ist bekannt. Um den Druck in letzterer festzustellen, bringt man durch Heben des Quecksilbers das gesamte Gas in die kapillare Bohrung des Hahnes und mißt den hierfür

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1171—1172. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 7, II, 240.

nötigen Druck, woraus man leicht den Druck in der Kugel berechnen kann, wenn diese mit dem Gase gefüllt ist. *Bdl.*

M. Rivage. Ein Gasentwickelungsapparat[1]). — Der Apparat besteht aus einem erhöht aufgestellten Reservoir für die Entwickelungsflüssigkeit, welches durch eine zweimal rechtwinkelig umgebogene Glasröhre heberartig mit dem etwas tiefer stehenden Gasentwickelungsgefäß mit dem Entwickelungsmaterial verbunden st. Hinter dem Entwickelungsapparat befindet sich eine Waschflasche mit Gasableitungsröhre. Durch einen geringen Druck, den man auf die Entwickelungsflüssigkeit ausübt, wird dieselbe in das Entwickelungsgefäß getrieben und beim Verschließen des Entnahmehahnes durch den Druck des nachentwickelten Gases aus dem Entwickelungsgefäß in das Reservoir zurückgedrückt, so daß die Gasentwickelung aufhört. Als Vorzüge seines Apparates gibt Verfasser an die geringe Mühe und Kosten der Herstellung und die überaus einfache Handhabung und daß bei noch so stürmischer Nachentwickelung der Flüssigkeit nicht aus dem Reservoir hinausgeschleudert wird. *B.*

A. Gawalowski. Neue Apparate[2]). — Apparat zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff u. s. w. Der Apparat besteht aus einer weithalsigen Flasche, durch deren Stopfen ein Glasstab verschiebbar ist. Das untere Ende des Stabes ist umgebogen und trägt ein ringförmig gegossenes Stück Schwefeleisen. Durch eine Gasableitungsröhre, die an das untere Ende eines V-förmigen Rohres angeschmolzen ist, gelangt das Gas entweder in den einen Schenkel und ein an dessen oberem Ende seitwärts angesetztes gerades Chlorcalciumrohr mit Baumwolle und Schwefelleberstücken zur Verbrauchsstelle oder, wenn der eine Schenkel geschlossen ist, durch den anderen Schenkel in ein Glas mit Wasser oder Ammoniak oder Kupfervitriollösung. Der Verschluß des einen Schenkels wird durch einen unten konisch geschliffenen Glasstab erreicht, der durch den ganzen Schenkel hindurchgeführt ist und in das untere Ende des Schenkels paßt. In dem anderen Schenkel befindet sich ein kleines Ventilkörperchen, das beim Nachlassen des Druckes den Schenkel verschließt. *B.*

W. P. Bradley. Ein praktischer Entwickler für Schwefelwasserstoff[3]). — Derselbe besteht aus drei Flaschen *A*, *B* und *C*, welche sämtlich dicht über dem Boden einen Tubulus haben. *A* hat einen Inhalt von 16 Litern und dient zur Aufnahme des

[1]) Monit. scientif. [4] 13, 324. — [2]) Österr. Chemikerzeit. 2, 412; Chem. Centr. 70, II, 507. — [3]) Amer. Chem. J. 21, 370—376.

Schwefeleisens. Die obere Öffnung der Flasche ist weit, so daß größere Stücke von Schwefeleisen eingeführt werden können, und ist mit einem doppelt durchbohrten paraffinierten Kautschukstopfen verschlossen. Durch den Stopfen führt einerseits die mit Hahn versehene Ableitungsröhre, andererseits die zu einer nadeldicken Spitze ausgezogene Säurezuflußröhre, welch letztere mit dem anderen Ende dicht unter dem Stopfen im oberen, in gleicher Höhe befindlichen Tubus der Flasche *C* endigt. Der Bodentubulus der etwa 4 Liter fassenden Flasche *C* steht mit dem Bodentubus der als Säurereservoir dienenden Flasche *B* von etwa 8 Liter Inhalt in Verbindung. Durch die Höhe der Flasche *B* über *C* und *A* wird der Druck, unter welchem das Gas den Apparat verläßt, bedingt. Die mittlere Flasche *C* dient hauptsächlich dazu, das nach Schließen der Hähne nachentwickelte Gas aufzunehmen. Der Bodentubus der größten Flasche *A* dient dazu, die verbrauchte Säure aus dem Apparate abzulassen. Als Vorteile dieses Apparates werden erwähnt die Sparsamkeit im Verbrauche von Säure und Schwefeleisen, indem beide vollständig ausgenutzt werden, die gleichmäßige, vollständig selbsttätige Wirksamkeit und die demgemäß geringe Wartung, deren der Apparat bedarf. Die verbrauchte Säure kann sich bei diesem Apparat nicht mit der frischen mischen, wie beim Kippschen, wodurch letztere unnötig verdünnt oder verschlechtert wird, auch das Schwefeleisen wird vollständig ausgenutzt, da die Säure nur sehr langsam zu demselben gelangen kann und fast nicht mehr Gas entwickelt wird, als dem Apparat entnommen wird. Eine Füllung der großen Flasche *A* reicht auch bei starker Benutzung des Apparates für etwa ein halbes Jahr. Die vom Verfasser ausführlich beschriebenen näheren Bedingungen und das Arbeiten des Apparates ergeben sich naturgemäß aus der Konstruktion desselben. Der Apparat ist im Laboratorium des Verfassers seit etwa zehn Jahren ununterbrochen im Gebrauch und hat sich sehr gut bewährt. *B.*

H. Bamberger. Praktischer Einsatz für Exsiccatoren[1]. — Da auf den gebräuchlichen Exsiccatoreinsätzen kleinere Standgefäße keinen sicheren Halt haben und leicht umfallen, hat Verfasser die Einsätze mit becherartigen Vertiefungen von verschiedener Größe versehen, in denen kleine Tiegel und Wägegläschen Platz haben, ohne umzufallen. Die Böden der Vertiefungen haben kleinere runde Öffnungen. Derselbe Einsatz kann

[1]) Chemikerzeit. 23, 359.

auch direkt auf ein besonders hierzu konstruiertes Wasserbad gesetzt werden, so daß Substanzen auf dem Wasserbade getrocknet und direkt in den Exsiccator gebracht werden können. Der Apparat wird von der Firma Dr. R. Hase, Hannover, in den Handel gebracht. *B.*

Max Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate [1]). — Exsiccator nach Professor Sebelien für die Allihnschen Zuckerbestimmungsröhren. Der Exsiccator besteht aus einem 24 cm hohen cylindrischen Gefäß, das in der Mitte eine Einschnürung hat, welche einen durchlochten Deckel aus porösem Ton oder Hartgummi zur Aufnahme der Allihnschen Röhren trägt. Auf den *Cylinder* ist ein Hempelscher Exsiccatoraufsatz aufgeschliffen zur Aufnahme von Schwefelsäure. *B.*

A. Gawalowski. Neue Apparate [2]). — Exsiccator nach Gawalowski. Der neue Exsiccator unterscheidet sich von den gebräuchlichen dadurch, daß an Stelle des Schliffes an dem Gefäße eine Rinne angebracht ist, in welcher ein Gummiring liegt. Über diesen wird der Deckel hinübergeschoben. Außerdem sind sowohl am Behälter, wie am Deckel Vertiefungen angebracht, welche eine Handhabe beim Öffnen bieten sollen. *B.*

Heizvorrichtungen.

F. Allihn. Ein vereinfachter Bunsenbrenner [3]). — Dem Brenner liegt das Prinzip von Marshal zugrunde, welcher zur Einführung des Gases in das Brennerrohr keine Düse anwandte, sondern das Gas durch einen in den Fuß gebohrten seitlichen Kanal in die Brennerröhre eintreten ließ, während die Luft durch die untere Öffnung der Brennerröhre angesaugt wurde. Ein ähnlicher Brenner wird von Rohrbeck-Oehmcke [4]) in den Handel gebracht, bei welchem das Gas aus dem Schlauchansatzstück in eine rinnenförmige Kammer gelangt, welche rund um das Brennerrohr herumgeht und mit letzterem durch eine Anzahl feiner Öffnungen in Verbindung steht. Verfasser brachte den Eintritt des Gases direkt in der Wand des Brennerrohres an der Stelle an, wo das Schlauchstück angelötet ist. Der Brenner stellt so ein einfaches T-Stück dar. Die Kosten betragen so nur 0,80 bis 1 Mk.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 801. — [2]) Österr. Chemikerzeit. 2, 412; Chem. Centr. 70, II, 507. — [3]) Chemikerzeit. 23, 996—997. — [4]) Nachstehendes Referat.

gegenüber denen anderer Brenner von 1,25 bis 1,50 Mk. Zu beziehen sind die Brenner von Warmbrunn, Quilitz u. Co., Berlin. *B.*

Der neue Rohrbeck-Oehmckesche Brenner[1]). — Bei fast den meisten Brennern ist die Gaszufuhr aus einer feinen Öffnung und eine seitliche Zufuhr der Luft in das Brennerrohr. Bei den neuen Brennern liegt ein ganz anderes Prinzip zugrunde. Die Luft wird nicht seitlich zugeführt, sondern von unten. Der Brenner besteht aus einer einfachen cylindrischen Röhre, um welche unten ein Ring herumgelegt ist, der mit einer inneren Rille versehen ist. Das Gas gelangt zuerst in diese Rille und strömt von hieraus durch seitlich nach oben gerichtete Bohrungen in das Brennerrohr, wobei die Luft kräftig angesaugt wird. Es kann auf diese Weise eine stark heizende Flamme erzeugt werden, welche regulierbar ist und nicht zurückschlägt. Die Brenner können natürlich auch zu mehrfachen vereinigt werden und in einem Verbrennungsofen Anwendung finden. Als Vorteile der Brenner werden angegeben: ihre Einfachheit, da sie keine Düse besitzen, die sich beim Überkochen von Flüssigkeiten oder durch Rost verstopft, und ihre schnelle Instandsetzung, wenn sie versagen sollten. Die Brenner sind für alle Arten Gas verwendbar, die Luftzufuhr läßt sich durch eine unter dem Brennerrohr befindliche Schraube ein für allemal regulieren. Die Brenner werden von Dr. H. Rohrbeck, in Firma J. F. Luhme u. Co. in Berlin NW., hergestellt. *B.*

A. Gawalowski. Sauerstoff- und Leuchtgasäolipile[2]). — In einem schmiedeeisernen kugelförmigen Gefäß wird ein Sauerstoff- oder Leuchtgas entwickelndes Präparat durch Erhitzen mittels eines untergestellten Brenners erzeugt. Auf das kugelförmige Gefäß ist ein Lötrohr aufgeschraubt, welches die entwickelten Gase in die untergestellte Flamme leitet und dort eine Stichflamme von großer Heizkraft erzeugt. Soll die Heizflamme aufwärts gerichtet sein, so schiebt man ein aus geeignetem Material hergestelltes Kniestück vor die Flamme, welches derselben die gewünschte Richtung gibt. Der Apparat soll außer für Lötrohr- oder Aufschließungsarbeiten für experimentelle Demonstrationszwecke, wenn Heiz- und Lichteffekte von kürzerer Zeitdauer ausgeführt werden sollen, dienen. Der Apparat ist bei Kaehler u. Martini in Berlin, Hugershoff in Leipzig und Rohrbecks Nachfolger in Wien erhältlich. *B.*

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 5—6. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **38**, 102—103.

E. Prior. Ein neuer Thermoregulator für elektrisch geheizte Thermostaten [1]). — Dieser Thermoregulator hat vor anderen den Vorzug, daß er selbst keinen Strom braucht. Die Stromöffnung und -schließung wird bei Temperaturänderung durch Volumenänderung einer Quecksilbersäule bewirkt, die einen Schwimmer trägt. *Op.*

Peters und Rost. Öfen zum Gebrauch in Laboratorien [2]). — 1: Veraschungsofen für Zuckerfabrikate ist aus Schmiedeeisen mit Chamottefutter. Das Abzugsrohr ist mit dem Schornstein verbunden, so daß ein lebhafter Zug herrscht, der die Veraschung beschleunigt. Der Ofen kann mit allen Gasarten geheizt werden und verbraucht pro Stunde etwa 500 Liter Gas. Die Muffel kann mit acht oder neun Veraschungsschalen von der gebräuchlichen Größe beschickt werden. Versuche mit demselben haben gute Resultate ergeben. Preis 90 Mk. 2. Muffelofen für Gasheizung. Die Konstruktion der Öfen ist der der vorigen ähnlich; es wird mit vorgewärmtem Gas und vorgewärmter Luft gearbeitet, so daß Temperaturen bis zu 1500° erreicht werden können. Vorn ist die Muffel vom Feuer abgeschlossen. Preis eines mittelgroßen Ofens 165 Mk. 3. Muffelöfen für Steinkohlenfeuerung werden in vier verschiedenen Größen geliefert im Preise von 95 bis 180 Mk. 4. Versuchsröhrenöfen für Gasheizung dienen zum Erhitzen von Porzellanröhren, die in einem schmiedeeisernen Kasten mit starker Chamottefütterung liegen. Die Heizung geschieht mit vorgewärmtem Gas und Luft. Die Öfen werden in zwei Größen hergestellt im Preise von 265 und 380 Mk. *B.*

G. M. Tucker. Ein neuer Apparat zur Herstellung von Pflanzenaschen für die Analyse [3]). — Verfasser hat den Shuttleworthschen Aschenapparat vereinfacht, wodurch zugleich eine Kontrolle ermöglicht wird, ob sich bei der Veraschung Substanzen verflüchtigen. Die Veraschung wird in geschlossenem Apparate ausgeführt, durch welchen ein Luftstrom gesaugt wird, so daß die passierenden Gase in Wasser gewaschen werden können, wobei sie mitgerissene Stoffe abgeben. Der Apparat besteht aus einem Platinkessel mit gut schließendem Deckel, in welchem sich zwei Öffnungen befinden; eine mittlere mit bis auf den Boden des Gefäßes reichendem, eingelötetem Platinrohr, das zum Einleiten der Luft dient und einen Platinrührer enthält, und eine seitliche mit kurz unter dem Deckel mündendem Platinrohr, das

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 701—703. — [2]) Chem. Centr. 70, I, 577. — [3]) Ber. 32, 2584.

in eine kleine Waschflasche führt. Unter letzterem Platinrohre ist unter dem Deckel eine kleine Kappe angebracht, um das mechanische Fortführen von Asche zu verhindern. Der Platinkessel und der Rührer haben eine konische Form erhalten, um gleichmäßigere Erhitzung zunächst im Luftbade, dann über freier Flamme zu erzielen. *B.*

Max Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate [1]). — Elektrischer Röhrenofen nach Dr. D. Helbig. Ein Kohlerohr, das durch den elektrischen Strom zum Glühen erhitzt wird, liegt in einem eisernen Kasten; seine Enden ragen durch die aus feuerfestem Material bestehenden Seiten luftdicht hindurch und tragen die mit Wasserkühlung versehene Stromzuführung. An der Vorderseite des Ofens befindet sich ein Fensterchen aus Glimmer, um die erreichte Temperatur beurteilen zu können. Der Ofen steht auf eisernen Füßen, mittels deren man demselben jede gewünschte Höhe und Neigung verleihen kann. Der Apparat wird für alle Versuche empfohlen, bei denen es darauf ankommt, eine Röhre längere Zeit auf höchste Weißglut bei absoluter Konstenz der Temperatur zu erhitzen. Ferner für Vorlesungsversuche betreffend z. B. die Darstellung der Chloride des Siliciums, des Bors, des Aluminiums, ferner für Dissoziationsversuche. *B.*

A. Herzfeld. Elektrischer Veraschungsofen [2]). — Der Apparat ist ein Muffelofen, bei dem die Muffel mit einem 3 m langen, dünnen Platindraht umwunden ist. Die beiden aus dem Ofen herausragenden Enden sind stärker und an dem nicht warm werdenden Teile an Kupferdrähte angeschlossen. Zur Schonung des Drahtes und zur besseren Ausnutzung der Wärme ist der dünne Draht in Magnesiamasse eingelagert, welche, wie beim Vorgange in der Nernstlampe, bei hoher Temperatur leitend wird. Bei 99 Volt und 15 Amp. stieg die Temperatur im Ofen auf 1100°. Da ein Veraschungsofen nur eine Temperatur von höchstens 700° benötigt, welche durch 65 Volt und 6,5 Amp. erreicht werden können, so sind die Kosten des Stroms sehr gering. Eine große Bequemlichkeit beim Arbeiten mit diesem Ofen liegt darin, daß man aus den Angaben der Meßinstrumente für den elektrischen Strom direkt die Temperatur ersehen kann. Der Preis des Ofens ohne Platin beträgt 50 bis 60 Mk.; der Ofen kann durch das Vereinslaboratorium oder durch Herrn Issem, Berlin, Stralsunderstraße Nr. 9, bezogen werden. *B.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1075. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1899, S. 450—452.

J. J. Sudborough. Ein Apparat, um zugeschmolzene Glasröhren auf eine konstante Temperatur zu erhitzen[1]). — Der Apparat besteht aus einem starken Kupfercylinder, der horizontal auf einem Gestell gelagert ist. Das eine Ende ist geschlossen, das andere wird durch eine eingeschraubte Platte abgedichtet. Die zu erhitzenden Röhren werden in dem Cylinder durch einen Halter getragen. Auf der unteren Seite des Cylinders ist eine Höhlung ausgearbeitet zur Aufnahme der Heizflüssigkeit, deren Siedepunkt der zu erreichenden Temperatur entspricht. Ein auf den Cylinder aufgesetzter Kühler bewirkt die Kondensation der Dämpfe der Heizflüssigkeit. *B.*

Max Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate[2]). — 1. Schießöfen mit Schüttelwerk für Temperaturen bis 150°. Der von Emil Fischer angegebene Schießofen[3]) zum Erhitzen und Bewegen geschlossener Röhren im Ölbade ist darin verändert worden, daß das teuere Kupfer durch verzinntes Eisenblech ersetzt worden ist. Außerdem wurde der die Pendelbewegung hervorbringende Mechanismus vereinfacht und eine Vorrichtung angebracht zur leichteren Entfernung der Röhren aus dem Ofen. Es können vier oder acht Röhren in verschraubbaren Kupferröhren im Ofen angebracht werden. Die Bewegungsvorrichtung beansprucht eine nur sehr geringe Kraft. 2. Schießofen mit Schüttelwerk für Temperaturen über 150°. Der obige Ofen wurde auch als Luftbad für vier Röhren eingerichtet und besteht aus einem starken Eisenblechkasten, der mit Asbest umkleidet ist, einen abnehmbaren Deckel und an den Stirnwänden starke eiserne Türen besitzt. Die Heizröhren liegen an den Längsseiten neben den aus starkem Eisenblech gebildeten Heizkammern. Die innere Anordnung ist wie bei obigem Ofen. Empfohlen wird der Ofen für Arbeiten, bei denen eine Explosion der Röhre ausgeschlossen ist, da sonst der Ofen stark beschädigt wird. Für derartige Arbeiten wird der früher beschriebene Ofen[4]) auf der Wippe empfohlen. *B.*

A. Gawalowski. Apparat zum Abdampfen im Vakuum oder unter Druck[5]). — Der Apparat besteht aus einer Eisenschale, die je nach Zweck als Wasser-, Luft- oder Sandbad benutzt werden kann. In die Eisenschale wird eine innen gut verzinnte Kupfer- oder Messingschale hineingesetzt und in letztere eine Porzellanschale, deren Rand nach innen abwärts gebogen ist. Auf die

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 16. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 599. — [3]) Ber. 30, S. 1485. — [4]) JB. f. 1898, S. 329. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 30—31.

Flanschenränder der inneren Metallschale wird ein Verdichtungsring gelegt und ein Glasdom aufgesetzt in Form einer gekröpft eingeknickten Glasglocke, deren Ränder so innerhalb der Porzellanschale münden, daß das Kondensat im Dom wieder in die Schale zurückfließt. Der Glasdom trägt oben einen Stutzen zur Einführung des Thermometers und der Ableitungsröhre des Destillates. Bei Destillationen wird der Rand des Glasdoms nach Bedarf mit Bleiringen beschwert. Interessenten erhalten Auskunft über den Apparat bei Gawalowski, Raitz bei Brünn. *B.*

J. J. L. van Rijn. Neuer Apparat zur Erzeugung eines konstant temperierten Warmwasserstromes [1]). *B.*

J. L. Sammis. Elektrische Wärmequelle für Ätherextraktionen [2]). — Um ohne Gefahr und besondere Beaufsichtigung besonders nachts Ätherextraktionen vornehmen zu können, verwendet Verfasser zur Regulierung der Wasserbadtemperatur eine Spirale aus weichem Eisen, die durch Asbest isoliert auf einen Messingkern aufgewickelt und in eine Kupferhülse eingepaßt ist. Die durch einen elektrischen Strom in der Spirale erzeugte Wärme dient zur Erwärmung des Wasserbades. *B.*

Neue Laboratoriumsapparate. Sicherheitssandbad nach Dr. Holde [3]). — Der Apparat ist genau dem Baumannschen Sicherheitswasserbade nachgebildet. Der Wasserkessel ist durch eine Schale aus Eisenblech oder Asbest ersetzt, die mit Sand gefüllt ist. Der Apparat dient zu denselben Zwecken wie das bekannte Wasserbad. Zu beziehen durch Dr. Peters und Rost in Berlin. *B.*

Max Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate [4]). — Trockenkasten für konstante Temperaturen von 100 bis 105° nach Kaehler. Dieselben sind doppelwandig; in der Decke befinden sich vier Tuben, von denen einer seitlich zum Einfüllen der Heizflüssigkeit in den Raum zwischen den beiden Wänden dient. Die anderen drei stehen mit dem Innenraume in Verbindung und dienen zur Ableitung der Feuchtigkeit, zur Aufnahme des Thermometers und eines Thermoregulators. Der Boden des Kastens ist mit einem System senkrecht stehender Röhren versehen, welche zunächst erhitzt werden und die Luftzirkulation im Inneren des Kastens bewirken. *B.*

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 96—99; JB. f. 1898, S. 316. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 42. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 174. — [4]) Daselbst 1899, S. 710.

Theodore William Richards. Ein elektrischer Trockenofen[1]. — Verfasser benutzt die in einer Glühlampe oder in einem Widerstandsdraht aus Platin durch den elektrischen Strom erzeugte Wärme zum Trocknen oder Erhitzen von Substanzen, wobei die Apparate aus Glas oder Porzellan hergestellt werden können und eine Einwirkung der Verbrennungsprodukte des sonst als Heizquelle benutzten Leuchtgases auf die zu trocknenden Substanzen nicht stattfinden kann. So genügt eine gewöhnliche [illegible] Kerzen-Lampe, um in einem kleinen, mit Asbest umkleideten [illegible]n eine Temperatur von 120 bis 130° zu erzeugen. Der Ofen [illegible]st ist gebildet von einem weiten, umgekehrten Lampencylinder, [illegible] in ein Gehäuse eingesetzt ist; in diesem brennt die Lampe. D[illegible] Tiegel oder Trichter kann nun entweder von oben oder von un[illegible] geheizt werden. Um größere Gefäße zu heizen und höhere Te[illegible]eraturen zu erzeugen, wird ein um ein kleines Gestell aus Por[illegible]lan oder Glas gewickelter Platindraht von 0,2 mm Durchmes[illegible] durch einen Strom von bestimmter Stärke erhitzt. Da die [illegible]m und Isolation des Ofens auf seine Wirksamkeit einen groß[illegible] Einfluß ausüben, so müssen diese für jeden Fall besonders ausp[illegible]iert werden. Der Ofen muß natürlich so beschaffen sein, daß [illegible] ohne weiteres das Maximum der erreichbaren Temperatur liefe[illegible] Durch weitere äußere Zusatzwiderstände kann diese dann auf [illegible] andere herabgemindert werden. Eine Schwierigkeit, die sich [illegible] der Konstruktion der Öfen herausstellte, war die, daß an versc[illegible]edenen Stellen des Bades die Temperatur ungleich war. Um [illegible]ese auszugleichen, wurde über dem Heizdraht ein Flügelrad ang[illegible]racht, durch dessen Bewegung die Luft im Bade gut gemi[illegible] wurde. Ein speziell vom Verfasser ausgeführter Ofen beste[illegible] aus einer Bodenplatte, auf welcher auf mehreren Scheiben A[illegible]st der Rahmen mit dem Heizdraht gelegt ist. Eine große G[illegible]glocke, die mit Asbest bekleidet ist, wird über das Ganze [illegible]tülpt. Zwei auf die Bodenplatte geschraubte Klemmen ver[illegible]teln die Verbindung des Heizdrahtes mit der Stromquelle. [illegible]n Dreifuß, der unter der Glasglocke steht, dient als Träger der [illegible] erhitzenden Substanz. Über dem Heizdraht befindet sich das Flügelrad, das durch den aufsteigenden Luftstrom in Bewegung versetzt wird. Als besondere Vorzüge werden angeführt die große Reinlichkeit, Handlichkeit und das sichere und sparsame Arbeiten. *B.*

[1]) Amer. Chem. J. 22, 45—49.

Destillation. Extraktion.

Max Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate [1]). — Destillationsapparat mit Wasserdämpfen nach Raabe. Der Apparat besteht aus dem Dampfentwickler, dem Wasserabscheider und dem Destillierkolben. Ersterer ist ein kupferner Kessel auf Dreifuß mit Wasserstandsrohr, Einfüllöffnung, Öffnung für den Dampfaustritt, Druckmeßrohr und Ablaßhahn. Hinter dem Kessel ist der Wasserabscheider angebracht; eine Glaskugel mit zwei Tuben in horizontaler Richtung und einem dritten senkrecht dazu nach unten. Durch die horizontalen Tuben wird der Dampf zu- bezw. abgeleitet. Der senkrecht nach unten stehende Tubus ist durch einen Schlauch mit Quetschhahn verschlossen und dient dazu, das in der Kugel sich ansammelnde Kondenswasser abzulassen. Aus dem Wasserabscheider tritt der Dampf durch eine durch einen Destillieraufsatz hindurchgeführte Glasröhre in den Destillierkolben. Durch den Aufsatz soll ein Spritzen der destillierenden Flüssigkeit vermieden werden. *B.*

G. Oddo. Neue Methode der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck [2]). — Verfasser verbindet das Ende des Destillierkolbens oder des Kühlers mit einem Ende *a* eines *a*—|-Rohres; an die anderen Enden werden die zum Auffangen des Destillates bestimmten Vorlagen angebracht. Durch Neigung des T-Rohres nach der einen oder anderen Seite kann man nacheinander in den einzelnen Vorlagen auffangen. An dieses T-Rohr können natürlich in derselben Weise noch mehrere andere angesetzt und so eine ganze Reihe von Fraktionen aufgefangen werden. *B.*

L. T. C. Schey. Apparat zur Destillation unter stark vermindertem Druck mit einer Wasser-Quecksilberluftpumpe [3]). — Um mit einer Wasser-Quecksilberluftpumpe bei ziemlich hohem Vakuum arbeiten zu können, hat Verfasser einen Destillierapparat konstruiert, an dem Kautschukverbindungen und Verschlüsse, die für hohes Vakuum nie genügend dicht erhalten werden können, bis auf eine einzige vollständig vermieden sind. Der Apparat besteht aus einem Destillierkölbchen mit langem Hals, in welches die Substanz vermittelst eines langen Trichters eingeführt wird. Der Hals wird dann kapillar abgeschmolzen. Die Vorlage ist an das Abflußrohr fest angeschmolzen und hat die Form eines

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 372. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. 8, II, 327—328. — [3]) Chemikerzeit. 23, 61.

Destillierkölbchens mit einem cylindrischen Ansatz nach unten. Die Seitenröhre des letzteren dient zur Verbindung mit dem Manometer und der Luftpumpe. Die Vorlage ist mit einem Kühlgefäß vollständig umgeben. Ist die Destillation beendet, so schneidet man die Kapillare ab und läßt Luft ein, und dann schneidet man den cylindrischen Ansatz der Vorlage an seinem engeren Teil ab. Man kann diese Röhre immer wieder anschmelzen, sie wird mit der Zeit nur etwas kürzer. Die Anfertigung des Apparates besorgt Dr. H. Geißler Nachfolger Franz Müller in Bonn. *B.*

Sydney Young. Die relative Wirksamkeit verschiedener Formen von Destillierkolben für fraktionierte Destillation und Beschreibung einiger neuer Formen mit besonderen Vorzügen[1]. — Verfasser hat die verschiedenen Formen der Destillierkolben in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen und ein Gemenge von gleichen Gewichtsteilen von Benzol und Toluol, beide von konstantem Siedepunkt, unter den verschiedenen Bedingungen der Destillation unterworfen. Zunächst wurde die Dauer der Destillation bei Destillierkolben mit geradem und weitem Rohr variiert. Das Ergebnis der Versuche zeigt die geringe Brauchbarkeit dieser Kolben für genaue Versuche. Ferner wurden Kolben mit Temperaturregulierung verwandt, welche sich, besonders in Verbindung mit einem Dephlegmator, für sehr flüchtige Flüssigkeiten als vorteilhaft erwiesen. Zu dieser Gruppe von Apparaten gehört der von Winssinger. Weitere Versuche, deren Resultate in zahlreichen Tabellen zusammengestellt sind, wurden in Kolben ausgeführt mit schrägem oder spiralförmigem Rohr, dann mit solchen, deren Aufsatz eine Kombination von übereinander angebrachten Scheiben enthielt, wobei das Rohr glatt oder in den Zwischenräumen der Scheiben mit Einschnürungen versehen war, ferner mit Aufsätzen nach Würtz, deren Rohr kugelförmige oder birnförmige Erweiterungen besitzt, dann mit dem Hempelschen Destillieraufsatz, des weiteren mit einem Aufsatz, in welchem der Dampf der destillierenden Flüssigkeit durch die kondensierte hindurchstreichen muß, wobei ein großer Teil der letzteren wieder in Dampf verwandelt wird und den Verfasser mit dem Namen „Evaporator“ bezeichnet. Eine genaue Beschreibung dieser sehr komplizierten Aufsätze ist ohne Figur nicht wohl möglich. Die Resultate mit diesem Aufsatze sind sehr günstig, sein einziger Nachteil ist die Schwierigkeit in der Herstellung. Es folgen Ver-

[1]) Chem. Soc. J. 75, 679–710.

suche mit den Dephlegmatoren von Glinsky, Le Bel-Henninger and Young und Thomas und die Modifikationen des Letzteren und ein Vergleich derselben, aus dem Verfasser den Schluß zieht, daß die Modifikationen des Dephlegmators von Young und Thomas allen anderen gebräuchlichen weit überlegen sind. *B.*

A. Gawalowski. Mantelkühler für Destillierapparate [1]. — Im Anschluß an seinen Abdampfapparat [2]) und Destillierapparat [3]) hat Verfasser einen Kühler konstruiert, welcher Kondensationen unter Druck oder bei Luftverdünnung gestattet und empfindliche Destillate gegen Berührung mit Verdichtungsmitteln, wie Gummi u. s. w., schützt. Bezüglich der näheren Beschreibung des Apparates muß auf das mit einer detailierten Zeichnung versehene Original verwiesen werden. *B.*

Gustav Rauter. Über Kühlschlangen aus Steinzeug [4]). — Verfasser veröffentlicht die Erfahrungen einiger Fabriken mit lose gelagerten tönernen Kühlschlangen, die im Gegensatze zu den mit den Stegen fest verbundenen als allen theoretischen und praktischen Anforderungen genügend von verschiedenen Seiten empfohlen worden waren, dahin gehend, daß die lose Lagerung von tönernen Kühlschlangen keineswegs die erhofften Vorteile gebracht hätte, da die Rohre dem Zerbrechen weit mehr ausgesetzt sind als bei festgelagerten, einmal beim Transport, dann aber auch durch die Spannung, welche bei lose gelagerten durch den vermehrten Auftrieb in die Schlange hineinkommt, da ferner eine Reparatur, wie sie bei fest gelagerten leicht und gut auszuführen ist, bei losen Tonschlangen unmöglich ist. Verfasser gibt seine Ansicht hierüber dahin zu verstehen, daß eine weitere Vervollkommnung der Tonkühlerschlangen nicht in der Formengebung zu erstreben sei, sondern durch fortwährende Verbesserung der Tonmischungen und gewissenhafte Herstellung der Schlangen. *B.*

Max Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate [5]). — Destillationsvorlage nach Raabe. Bei der Destillation flüchtiger Stoffe wird eine Vorlage empfohlen, die aus einem graduierten Meßcylinder besteht, an welchem über der Einteilung ein seitlicher Stutzen angebracht ist, in den das Ablaufende des Kühlers hineingeführt wird. Die obere Öffnung des Meßcylinders ist durch einen Korken, durch den eine lange Glasröhre hindurchgeführt ist, verschlossen. Die Einrichtung bezweckt

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 288. — [2]) Dieser JB., S. 357. — [3]) Dieser JB., S. 363. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1077. — [5]) Daselbst, S. 372.

von dem Destillat jede Einwirkung der wehenden und verdunstenden Luft abzuhalten und kleine Verluste beim Destillieren möglichst zu vermeiden. *B.*

Max Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate [1]). — Destillationsvorlagen nach Raabe. Für die Destillation flüchtiger Substanzen wird eine weitere Vorlage empfohlen, die nicht wie obige einen Fuß besitzt. Weitere Vorlagen sind der vorigen ähnlich und vorstoßartig und können mit dem Ablaufende vermittelst eines Stopfens auf jede Flasche aufgesetzt werden. *B.*

A. Gawalowski. Verbesserungen an Laboratoriumsgerätschaften [2]). — Um sterilisiertes, destilliertes Wasser zu erzeugen, hat Verfasser einen Apparat für Massenbedarf und Kleinbedarf konstruiert, welche im Prinzip darin übereinstimmen, daß der erzeugte Dampf nochmals den Dampfraum und dann eine aufwärts gerichtete Schlange passiert, welche bei dem großen Apparat durch die Kesselfeuergase, bei dem kleinen durch einen Brenner geheizt wird, bevor er in den Kühler entweicht. Der im Kessel entwickelte Dampf tritt von oben in einen bis nahe auf den Boden des Kessels reichenden Cylinder und aus diesem durch ein konzentrisches, bis auf den Boden des Cylinders reichendes Rohr in die Heizschlange. *B.*

E. Besemfelder. Ausschaltevorrichtung für Destillationsgefäße [3]). — Die Vorrichtung soll dazu dienen, bei Destillationsanlagen im großen, die mit oder ohne Tauchung der Gasableitungsrohre der Retorten arbeiten, den Abschluß einzelner Retorten von der gemeinsamen Ableitung zu ermöglichen, ohne daß der Betrieb der anderen dadurch eine Störung erleidet. Die Vorrichtung soll auch in der chemischen Technik überall da Anwendung finden, wo mehrere Muffeln oder Destillationsgefäße nach einer Vorlage arbeiten. Die Steigerohre der einzelnen Retorten endigen im gemeinsamen Sammelrohre in demselben Niveau. Über dem Steigerohre befindet sich ein erweitertes Überstülprohr, das durch eine gasdichte Stopfbüchse besonderer Konstruktion nach außen führt und hier durch einen Deckel mit Verschlußbügel abgeschlossen ist. Das Überstülprohr hat oberhalb der Erweiterung denselben Durchmesser wie das Steigerohr. Der Verschlußbügel hängt an einer Kette, die über zwei Rollen läuft und mittels einer sogenannten Nürnberger Schere mit dem Excenter-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 801. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 240—242. — [3]) Chemikerzeit. 23, 987.

hebel des Retortenverschlusses so verbunden ist, daß beim Öffnen der Retorte die Kette nachläßt und das Überstülprohr sich auf das Steigerohr senkt, dasselbe verschließend. Beim Schließen der Retorte wird das Überstülprohr wieder gehoben. Die Vorrichtung läßt sich gerade so gut an Vorlagen mit Tauchung anbringen; nur muß dann die Erweiterung des Überstülprohres so weit sein, daß die Flüssigkeit nicht durch Kapillarität zwischen den beiden Röhren sich hochzieht. *B.*

Heinrich Göckel. Bericht über neue Apparate der Firma Alt, Eberhardt und Jaeger in Ilmenau[1]). — Rückflußkühler für Bechergläser (D. R.-G.-M. Nr. 112561) nach Dr. Göckel. Um ein längeres Kochen in Bechergläsern am Rückflußkühler zu ermöglichen, hat Verfasser Kühler konstruiert, die ohne Kork oder Gummi auf das Becherglas auf- und zum Teil in dasselbe hineingehangen werden. Sie haben eine birnförmige Gestalt mit einem Wulst in der Mitte, der auf dem Rande des Becherglases aufliegt, oder sie sind konisch, so daß derselbe Kühler für alle Größen von Bechergläsern gebraucht werden kann. Um bei beiden Arten von Kühlern, die ganz aus Glas sind und Zu- und Ableitungsrohre für das Kühlwasser eingeschmolzen enthalten, für Bechergläser ohne Ausguß die Verbindung des Inneren des Becherglases mit der äußeren Luft herzustellen, sind die Kühler mit Rillen versehen. *B.*

Christ. Kob u. Co. Verbesserter Soxhletscher Rückflußkühler aus Glas[2]). — Nach dem Prinzip des Soxhletschen Kugelkühlers haben Verfasser einen Glaskühler hergestellt aus drei konzentrischen Kugeln. Der Zwischenraum zwischen äußerer und mittlerer Kugel ist durch Rohre mit der inneren verbunden. Das Kühlwasser zirkuliert in dem Raume zwischen der äußeren und mittleren Kugel und in der inneren. Die zu kondensierenden Dämpfe befinden sich in dem Raume zwischen der mittleren und inneren Kugel und werden so von zwei Seiten abgekühlt. Der Apparat zeichnet sich vor dem Astonschen durch größere Sicherheit in der Handhabung und vor dem Soxhletschen durch intensivere Wirkung aus. Auch für gewöhnliche Kühler haben Verfasser das Prinzip der doppelten Kühlung angewandt, wodurch die Länge des Kühlers bei gleicher Wirksamkeit um die Hälfte verkürzt werden kann. *B.*

E. v. Boyen. Ein neuer Extraktionsapparat[3]). — Da die

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 494. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 442—443. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1172—1174.

bisher gebräuchlichen Benzinextraktionsapparate große Nachteile haben, indem sie bei großem Volumen nur verhältnismäßig wenig Material aufzunehmen vermögen, viel Dampf und Benzin verbrauchen, das Ein- und Ausladen der drei schweren Schalen und das Abdichten des Apparates langwierig und teuer sind. Da ferner die einzelnen Schalen von oben nach unten zunehmende Mengen nicht extrahierter Substanz enthielten, so hat Verfasser einen Apparat konstruiert, welcher ununterbrochenen Betrieb gestattet, da die Schalen voneinander unabhängig einzeln nach Bedarf ausgeschaltet werden können, während die anderen weiter arbeiten. Der Apparat besteht aus vier oder mehr voneinander unabhängigen Kammern übereinander, welche nach Art von Schubladen Einsatzkästen mit dem Extraktionsmaterial enthalten. In jeder Kammer sind zwei Eintrittsöffnungen und eine Austrittsöffnung, welch letztere mit der nächsten Kammer durch einen Hahn verbunden oder davon getrennt werden kann. Jede Kammer besitzt eine hermetisch verschließbare Tür. Die Arbeit mit dem Apparat ist äußerst einfach. Sind sämtliche Schalen eingesetzt und der Apparat verschlossen, so gelangt das Benzin in die oberste Kammer, durchdringt das Extraktionsgut und den durchlochten Schalenboden und gelangt durch die Verbindungsleitung in die zweite Schale und so fort. Ist die erste Schale erschöpft, so wird die Kammer durch geeignete Stellung der betreffenden Hähne ausgeschaltet, während die anderen weiter arbeiten. Jede Kammer hat ein Manometer und Sicherheitsventil, welches bei 1 Atm. Überdruck abbläst. Die Dichtung der Türen wird durch Gummischnur bewirkt, die mit Wasserglas getränkt ist. Der Apparat soll wesentlich schneller und billiger arbeiten als alle übrigen und viel weniger Benzin gebrauchen. Aus einer Kostenberechnung ergibt sich eine Verbilligung des Verfahrens von über 30 Proz. Der Kammerextraktor wird von Th. Möller in Brackwede geliefert. *B.*

J. Gadamer. Ein neuer Universal-Perforator[1]). — Verfasser beabsichtigte die ursprüngliche Form des Perforators von van Ledden-Hülsebosch, die mit mehreren Mängeln behaftet ist, zu verbessern, damit er derselben weitgehenden Verwendung wie des Soxhletschen Apparates für feste Körper, event. für Flüssigkeiten jeder Art fähig wird. Der neue Apparat besteht aus einem unten schräg abgeschliffenen Steigerohre, welches auf einen Siedekolben aufgesetzt wird. Oben ist dieses Rohr trichterartig er-

[1]) Arch. Pharm. 237, 68—70.

weitert; in die Erweiterung ist ein engerer Trichter eingesetzt, dessen Röhre kurz umgebogen, durch die Wandung der Erweiterung hindurchgeführt ist und unten durch einen Glashahn abgeschlossen ist. Dicht über dem Glashahn ist eine zickzackförmig gebogene Röhre angesetzt, aufwärtsgeführt und, nachdem das Ende der letzteren Röhre wieder nach unten gerade umgebogen ist, in die Steigeröhre eingeschmolzen. Auf die Steigeröhre wird ein Kühler aufgesetzt. Bei Extraktionen wird durch den inneren Trichter die zu extrahierende Flüssigkeit, etwa 30 bis 40 ccm, in die Trichterröhre und Zickzackröhre eingefüllt. Der im Kühler kondensierte Äther fließt ebenfalls in den kleineren Trichter, durchdringt, wenn der Druck stark genug geworden ist, die zu extrahierende Flüssigkeit, sammelt sich über derselben in dem Schlangenrohre an und fließt dann durch die Steigeröhre in den Siedekolben zurück. Durch das Schlangenrohr wird der Weg, den der Äther durch die zu extrahierende Flüssigkeit machen muß, vergrößert, seine Geschwindigkeit verringert und eine gute Mischung mit der Flüssigkeit erzielt, so daß eine gute Extraktion gewährleistet wird. Der kleine, tote Raum über dem Glashahn wird mit Quecksilber ausgefüllt. Soll mit einer schwereren Flüssigkeit als Wasser extrahiert werden, so wird der Apparat umgekehrt, die obere Erweiterung des Steigerohres auf den Siedekolben aufgesetzt und bei geöffnetem Hahn der Kühler auf das Ende dieses aufgesetzt. Das frühere Ablaufende des Steigerohres ist mit einem Stopfen verschlossen. Bilden die Flüssigkeiten leicht Emulsionen, so wird von der zu extrahierenden Flüssigkeit leicht etwas mit in den Siedekolben gelangen, es muß dann diese zum Schluß nochmals ausgezogen werden. Aus einem angeführten Beispiele geht gute Wirksamkeit des Apparates hervor. Der Apparat wird von Paul Altmann, Berlin NW., Luisenstraße 52, angefertigt. *B.*

Edward C. C. Stanford. Ein automatischer Apparat zur Herstellung von Aufgüssen [1]). — Verfasser empfiehlt zur Herstellung von Aufgüssen von Tee oder anderen Substanzen einen Apparat, durch welchen, nachdem der Tee eine kurze Zeit mit dem Wasser in Berührung gewesen ist, eine automatische Trennung des Auszuges von den Blättern erfolgt, so daß auch ohne Mitwirkung der menschlichen Hand eine Extraktion des Tannins verhindert wird. Der untere Teil des Apparates besteht aus einer gewöhnlichen Teekanne, auf welche ein bewegliches Reser-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 117—118.

voir aufgesetzt ist, in dem der Aufguß hergestellt wird. In dem Reservoir befindet sich ein durchbrochener Ring, der als Träger des durchbrochenen Teebehälters dient. In der Mitte des Behälters sind zwei konzentrische Röhren angebracht, von denen die innere oben offen durch den Boden des Reservoirs führt, die äußere oben geschlossen und unten dicht über dem Boden des Reservoirs endet, so daß das System als Heber wirken kann. Der Teebehälter ist von einem durchbrochenen Deckel bedeckt, der ein wenig von dem Heber überragt wird. Der Deckel des Reservoirs ist ein nach unten konisch zulaufender Behälter, in dessen Boden ein Ventil eingesetzt ist, welches durch einen äußerlichen Handgriff so eingestellt werden kann, daß die in dem Deckelbehälter befindliche Flüssigkeit nach einer bestimmten Zeit so weit in das Reservoir abgelaufen ist, daß der Heber in Tätigkeit versetzt wird. Es fließt dann die ganze in dem Reservoir befindliche Flüssigkeit in die Teekanne ab. Was die Wirkung des Apparates anbetrifft, so wird nach Einbringen des Teebehälters das Reservoir bis unter den Ring mit kochendem Wasser gefüllt und der Deckelbehälter mit heißem Wasser, nachdem das Ventil eingestellt ist, aufgesetzt. Ist nach einer gewissen Zeit aus dem Deckelbehälter die der Zeit entsprechende Menge Wasser in das Reservoir abgeflossen, so tritt der Heber in Tätigkeit und trennt den Aufguß von dem Rückstande. Der Apparat kann natürlich auch zur Herstellung anderer Aufgüsse verwandt werden. *B.*

Filtrieren. Rühren. Verschiedene Apparate.

Geo. Wm. Sargent und Ino Kirk Faust. Ein neues Filtermaterial[1]). — An Stelle von Asbestfiltern zum Absaugen von quantitativen Niederschlägen, besonders von Mangansuperoxyd oder Ammoniumphosphomolybdat, verwendet Verfasser solche aus Zinnsand, welche in derselben Weise hergerichtet werden wie erstere, aber die Niederschläge bedeutend besser zurückhalten. Der Sand wird durch etwas Glaswolle oder Asbest, oder einige Glasstückchen in der Röhre festgelegt. Das Filter wird vor dem Gebrauche mit etwas heißer verdünnter Salpetersäure und Ammoniak ausgewaschen. Der Sand und Asbest können immer wieder verwandt werden. *B.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 287—288.

O. Lohse. Über Asbestfilter[1]). — Da die Asbestfilter vor denen aus anderem Material mannigfache Vorteile aufweisen und schon lange für analytische Zwecke empfohlen worden sind, hat Verfasser eine neue Form von Asbestfilterröhrchen konstruiert. Dieselben bestehen aus einem Stück Glasrohr von 12 cm Länge und einer Weite von 15 mm. Sie sind oben erweitert und können mit einer eingeschliffenen Kappe verschlossen werden. Der Boden ist siebartig durchlöchert und kann stark erhitzt werden, ohne zu zerspringen. Die Wägung des Röhrchens geschieht in einem einfachen Bock aus Aluminium. Als Exsiccator dient ein cylindrisches Gefäß mit Porzellaneinsatz, in welchen die Röhrchen hineingehangen werden. Zum Filtrieren dient eine Birne für Gooch-Tiegel, die auf eine Saugflasche aufgesetzt wird. Die Niederschläge im Röhrchen können natürlich auch in einem Gasstrome, den man von oben einführt, geglüht werden. Zum Herausnehmen verbrauchter Asbestfilter dient eine schmale Zange. Die Filter werden aus feuchtem, feinfaserigem Asbest hergestellt, mit einem Glasstab festgedrückt, mit 250 ccm Wasser ausgewaschen und bei 150° getrocknet. Die Vorrichtung kann bei Hugershoff in Leipzig bezogen werden. *B.*

Heinrich Göckel. Bericht über neue Apparate der Firma Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau[2]). — Trichter zum sicheren Festlegen der Filterplatten bei der Filtration unter vermindertem Druck (D. R.-G.-M. Nr. 112560) nach F. Jaeger. Da die Filterplatten in gewöhnlichen Trichtern meist schräg liegen und der unregelmäßige Verlauf der Trichterwandung ein regelrechtes Ansaugen verhindert, empfiehlt Verfasser Trichter, in denen übereinander mehrere Nuten angebracht sind, in welche Filterplatten von entsprechender Größe sicher und unverschiebbar eingelegt werden können. Auf diese Weise kann man auch unter Benutzung desselben Trichters die zu filtrierende Flüssigkeit mehrere Filter passieren lassen. Zwischen die Filterplatten können dann noch filtrierende Schichten, wie Asbest oder Glaswolle oder Sand, gebracht werden. *B.*

F. Stöber. Scheidetrichter[3]). — Da bei den Scheidetrichtern beim Zudrehen des Hahnes ein Teil der Flüssigkeit in der Bohrung des Hahnes verbleibt, so setzt Verfasser auf den Trichter einen Gummistopfen mit Glasrohr, Gummischlauch und Quetschhahn und reguliert mit letzterem den Ausfluß der Flüssig-

[1]) Ber. 32, 2142—2146. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 494. — [3]) J. pr. Chem. 59, 595.

keit, ohne den Hahn des Trichters zu benutzen. Die Trennungen gelingen so vollkommen, wenn nur das Trichterrohr genügend fein ausgezogen ist. *B.*

Georg W. A. Kahlbaum. Neuer Scheidetrichter[1]. — Da der gebräuchliche Scheidetrichter sehr viele Mängel aufweist, welche sämtlich auf das vorhandene Hahnküken zurückzuführen sind, hat Verfasser einen neuen konstruiert, bei welchem das Ablaufrohr selbst als Hahnkörper ausgebildet ist, während das eigentliche Küken durch eine Glashülse gebildet wird, in welche ersteres eingeschliffen ist. Die Bohrung des Ablaufrohres ist an einer Stelle in der Mitte des Rohres unterbrochen und hier die Bohrungen nach außen umgebogen. Dieselben können nun durch eine Rinne in der Innenwand der Hülse miteinander verbunden und durch eine Drehung der Hülse abgesperrt werden, so daß im ersteren Falle der Trichter ablaufen kann, im letzteren verschlossen ist. Die Möglichkeit des Abfallens der Hülse vom Trichter ist dadurch verhindert, daß das Rohr mit einer Nase versehen ist, welche in einer Erweiterung des Gehäuses drehbar ist, oder aber, daß, und dann kann die erstere Vorrichtung fehlen, durch ein Stück Kautschaukschlauch oder einen Gummiring die Hülse auf dem Rohre festgehalten wird. Die Gefahr, beim Einhängen des Trichters in einen Ring den Hahn abzubrechen oder offen zu drehen, wie es bei den früheren Scheidetrichtern sehr leicht vorkam, ist hierbei vollständig vermieden. Zu erhalten ist der neue Scheidetrichter bei Warmbrunn Quilitz u. Co., Berlin C. *B.*

Theodor Meyer. Apparat zur selbsttätigen Mischung strömender Gase oder Flüssigkeiten[2]. — Dem Apparate liegt das Prinzip zugrunde, daß, wenn in ein kreisförmiges, in der Mitte mit Abfluß versehenes Becken an verschiedenen Stellen des Umfangs verschiedene Flüssigkeiten von gleicher Dichte und gleicher Geschwindigkeit durch gleich große Öffnungen tangential eintreten, sich dieselben bis zum Abfluß gleichmäßig miteinander mischen. Haben aber die Flüssigkeiten verschiedene spezifische Gewichte, so tritt diese Mischung nicht ein. Wohl aber läßt sich auch in diesem Falle eine Mischung erzielen, wenn das Becken nicht kreisförmig, sondern schwach oval ist; es entstehen dann an den Schmalseiten in den Flüssigkeitsströmen schwache Wirbel, welche eine Mischung der Flüssigkeiten bewirken. Der Apparat, der zunächst für Gase berechnet ist, besteht aus einem schwach ovalen Behälter mit Zuführungsleitungen mit Schiebern in tangentialer

[1] Ber. 32, 509—510. — [2] Chemikerzeit. 23, 567.

Richtung an gegenüberliegenden Punkten von der Höhe des Behälters. In der Mitte des Behälters befindet sich das Ableitungsrohr. Der Apparat kann natürlich auch für die Mischung von mehr als zwei Gasen eingerichtet werden. Der Apparat zeichnet sich vor anderen dadurch aus, daß er der Bewegung der Gase keinen Widerstand entgegensetzt und sowohl im kleinen als auch im großen ausgeführt werden kann. *B.*

Arthur John Hopkins. Eine Vorrichtung zum Lösen [1]). — An Stelle von Rühr- oder Schüttelvorrichtungen benutzt Verfasser beim Lösen von Salzen in Flüssigkeiten einen Glascylinder von geeigneter Größe, welcher durch einen doppelt durchbohrten Stopfen nach oben geschlossen ist. Durch den Stopfen führt ein kurzes, oberhalb des Stopfens rechtwinklig umgebogenes Röhrchen und ein zweites Rohr mit einem Glashahn. Das untere Ende dieses Hahnrohres ist durch einen Kautschukschlauch mit dem einen Schenkel eines Y-förmigen Glasrohres verbunden, während der untere Schenkel bis nahe auf den Boden des Glascylinders reicht. Der dritte Schenkel ist oben mit einem Glasrohre verbunden, welches dicht unter dem Stopfen kurz nach unten umgebogen ist. Die Benutzung der Vorrichtung geschieht in der Weise, daß man in den Cylinder das Lösungsmittel und die zu lösende Substanz hineinbringt, durch den Stopfen mit den Röhren verschließt und an das kurze, rechtwinklig umgebogene Röhrchen eine Saugpumpe anlegt. Der Luftzutritt wird durch den Glashahn reguliert. Dann wird durch den anderen Schenkel des Y-förmigen Rohres die konzentrierte Lösung vom Boden des Cylinders, unterbrochen von Luftblasen, in die Höhe gesaugt und oben entleert, während die dünnere Lösung aus den oberen Schichten allmählich nach unten gelangt. Es gelingt so. in kurzer Zeit eine große Menge eines Salzes in Lösung zu bringen, ohne daß dem Vorgang besondere Aufmerksamkeit zugewandt zu werden braucht. Ein anderer Vorteil ist seine einfache Konstruktion und große Wirksamkeit. *B.*

Max Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate [2]). — Rührer nach Priesemuth. Ein Glas- oder Metallstab ist am Ende mit fünf Flügeln nach Art einer Schiffsschraube versehen. In Abständen von 5 cm über demselben sind noch je zwei Flügel angebracht, die in entgegengesetzter Richtung wie erstere stehen, so daß die durch die unteren Schaufeln er-

[1]) Amer. Chem. J. 22, 407—410. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 801.

zeugte Bewegung von den oberen zurückgearbeitet und eine zentrifugale Bewegung der Flüssigkeit verhindert wird. *B.*

Herm. Thiele. Kugelmühle für Laboratoriumszwecke [1]). — Die vom Verfasser für den Laboratoriumsgebrauch empfohlenen Kugelmühlen bestehen aus den eigentlichen Mahltrommeln aus Porzellan oder Metall, welche auf zwei holzumkleideten, schmiedeeisernen Wellen in einem eisernen Gestell gelagert sind. Die eine dieser Wellen wird durch irgend einen Motor angetrieben, während die zweite Welle mitgenommen wird und sehr leicht beweglich in Spitzen läuft. Letztere kann auch verstellt werden, so daß dadurch der Raum zwischen den Wellen verändert wird und größere oder kleinere Mahltrommeln aufgelegt werden können. Es können auch verschieden große Mahltrommeln zu gleicher Zeit benutzt werden, da dieselben nicht mit derselben Winkelgeschwindigkeit, sondern mit derselben Umfangsgeschwindigkeit laufen. Die Trommeln können während des Betriebes abgehoben und nachgesehen werden. Die Aufwendung von Kraft für den Betrieb einer solchen Mühle ist sehr gering. Bei Anwendung von zwei Trommeln mit je 150 g Substanz verbrauchte ein Elektromotor 19 Watt, der Leerlauf beanspruchte 12 Watt, die Arbeit demnach 7 Watt. Der Preis der Kraft würde sich bei einem Preise von 60 Pf. pro KW-Stunde auf 1,2 Pf. pro Stunde belaufen. Die Ausführung haben John und Eichler, Dresden, übernommen. *B.*

Neue Laboratoriumsapparate. Universalstativ nach Dr. Peters und Rost [2]). — Dasselbe besteht aus einem zweiarmigen Halter, der mittels einer Muffe auf der Stange des Stativs bewegt und um seine Achse in vertikaler Ebene gedreht werden kann. Die an den Enden des Halters angebrachten Klemmen sind ebenfalls drehbar, so daß sie sowohl zusammen als auch jede für sich gebraucht werden kann. Der Apparat soll Bunsenstativ, Retortenhalter, Bürettenhalter, Kühlerstativ, Filtrierstativ u. s. w. ersetzen. Der Apparat ist bei Dr. Peters und Rost in Berlin erhältlich. *B.*

A. Schoonjans. Ein praktischer Träger für Zehnkugelröhren [3]). — Derselbe besteht aus einem Dreifuß, auf welchem eine Röhre befestigt ist. In der Röhre läßt sich ein Stab in vertikaler Richtung verschieben und mittels einer Schraube in jeder Höhe feststellen. Der Stab trägt einen mit einer Flügelschraube feststellbaren, hohlen Hebel, in dessen Armen je ein gebogener

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 597—598. — [2]) Daselbst, S. 175. — [3]) Chemikerzeit. 23, 106.

Stab verschoben und befestigt werden kann. Letztere haben an ihrem oberen Ende zweizackige Gabeln, welche mit Gummi überzogen sind und die Zehnkugelröhren aufnehmen. Die Hebelarme können je nach der Größe des Rohres beliebig verstellt werden. Auch kann die Neigung des Apparates und damit der Druck in demselben mit Hilfe der Flügelschraube beliebig eingestellt werden. Der Apparat wird von Kaehler und Martini in Berlin angefertigt. *B.*

A. Ssergejew. Neuer Uhrglashalter[1]). — Er unterscheidet sich von den bisher gebräuchlichen im wesentlichen dadurch, daß die Schlinge am Kupferdraht, die den Handgriff bildet, sich oberhalb der Gläser und nicht, wie bisher, seitlich befindet, so daß der Halter besser in den Exsiccator hineingestellt und aus demselben herausgenommen werden kann und weniger Platz einnimmt. *Lj.*

W. Lenz. Ein billiger Korkbohrerschärfer[2]). — Verfasser benutzt zum Schärfen von Korkbohrern eine Schere, indem er den spitzen Schenkel der Schere in die Röhre hineinführt, die Schere schließt und den Bohrer dreht. *B.*

Vorlesungs- und Laboratoriumsversuche.

Max Kaehler und Martini. Über Wandtafeln und plastische Modelle für den Unterricht in der Chemie[3]). — Die von Kaehler und Martini in den Handel gebrachten Wandtafeln stellen die Löslichkeitsverhältnisse von Natriumsulfat, Gips, Eisenchlorid und Magnesiumchlorid dar. An ihnen treten alle charakteristischen Eigenschaften, die sich aus den Löslichkeiten ergeben, hervor, wie: Umwandlungstemperatur, Knicke, Löslichkeitsmaxima und -minima, totale Schmelzerscheinungen von Hydraten, zunehmende und abnehmende Löslichkeit, stabile und labile Lösungen, Gefrierpunktskurven u. s. w. Die Veranschaulichung der analogen Verhältnisse an einem Doppelsalze wird in einem plastischen Modelle für den Carnallit gezeigt. *Op.*

C. Blacher. Beiträge zu einem chemisch-technischen Praktikum[4]). — Im Anschluß an seine frühere[5]) Abhandlung setzt Verfasser die Beschreibung von Versuchen und Apparaten (Dampf-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 453. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 443. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1078. — [4]) Chem. Ind. 22, 413—416. — [5]) JB. f. 1898, S. 338.

kessel, Brennstoffe und Generatorgas) für ein chemisch-technisches Praktikum fort. *Op.*

M. Rosenfeld. Gewichtszunahme beim Brennen einer Kerze [1]). — Bei der Demonstration der Gewichtszunahme beim Brennen einer Kerze benutzt Verfasser die von Groeger [2]) konstruierte Schwimmerwage. *Op.*

Friedrich C. G. Müller. Vorlesungsapparat zur Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefelkies [3]). — Verfasser beschreibt die Modifikationen, die er an seinem bereits früher [4]) beschriebenen Apparat zur Darstellung von Schwefelsäure aus Schwefel vorgenommen und der in seiner nunmehrigen Form gestattet, an Stelle des Schwefels Schwefelkies anzuwenden. *Op.*

E. G. Bryant. Unterkühlung von Phosphor [5]). — Als Vorlesungsversuch ist die Unterkühlung des Wassers schwer auszuführen. Leicht dagegen gelingt es, die Unterkühlung des Phosphors zu zeigen, wenn man ein Stück Phosphor in einer konzentrierten Kali- oder Natronlauge — wie bei der Darstellung von Phosphorwasserstoff — flüssig erhält. Die Unterkühlung hält drei bis vier Tage an. *Op.*

W. French und J. M. Brothers. Volumetrische Zusammensetzung von Kohlenmonoxyd [6]). — Zwei Gefäße, die mit Kohlensäure gesättigtes Wasser enthalten, sind durch eine Verbrennungsröhre verbunden, in der sich frisch ausgeglühte Holzkohle befindet. Man bringt in die eine Flasche Kohlensäure und läßt die Kohlensäure durch Zufließen von Wasser über die erhitzte Holzkohle in die andere Flasche treten. Man erhält so die doppelten Volumen Kohlenoxyd. In dem gleichen Apparate kann man, wenn man die Holzkohle durch Kupfer ersetzt, die Volumenverhältnisse der Oxyde des Stickstoffs zeigen. *Op.*

Max Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate [7]). — Glockenelektrolyseur nach Dr. Wolffenstein. Der hauptsächlich für Vorlesungszwecke bestimmte Apparat besteht aus zwei tubulierten Glocken mit Gummistopfen und angeschmolzenen Röhren zur Ableitung von Gasen. Die Glocken sind durch eine Tonplatte voneinander getrennt und mittels eines Klemmapparates durch Gummiringe gegen die Platte abgedichtet. Die Kohlenelektroden sind durch die Gummistopfen hindurchgeführt. *B.*

---

[1]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 12, 30. — [2]) Ber. 17, 568; JB. f. 1884, S. 313. — [3]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 12, 27—28. — [4]) JB. f. 1890, S. 2608; Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 3, 35. — [5]) Chem. News 80, 183. — [6]) Daselbst, S. 232. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1075.

H. Kreuzler. Eine einfache Methode für die Umkehrung des Natriumspektrums [1]). — Verfasser beschreibt ein Verfahren, wie es gelingt, ohne elektrische Bogenlampe, Kalk- oder Zirkonlicht mit Hilfe einer Spiritusflamme und eines Spektroskops die Umkehrung der Natriumlinie zu beobachten. *Op.*

Metalloide.

Wasserstoff. Sauerstoff.

A. Leduc. Das Verhältnis der Atomgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff [2]). — Die Synthese des Wassers liefert für das Verhältnis Sauerstoff und Wasserstoff den Wert 15,88, den Verfasser bis auf $^1/_{1000}$ genau hält. Eine Methode, welche sich auf die Bestimmung der Dichte von Wasserstoff, Sauerstoff und Knallgas gründet, gibt den kleineren Wert 15,868. Aus dieser Differenz hat Verfasser berechnet, daß ein Gemisch von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff eine Druckvermehrung von $^1/_{4000} = 0{,}19$ mm Quecksilber geben. Diese Druckvermehrung ist jetzt von Sacerdote und Berthelot [3]) beobachtet worden. Danach erhält man bei Annahme einer Druckvermehrung von 0,15 mm für das Verhältnis der Atomgewichte den Wert 15,878. *Op.*

Theodore W. Richards. Notiz über das Spektrum des Wasserstoffs [4]). — Das zweite Spektrum des Wasserstoffs rührt nach den Versuchen von Hutton [5]) vom Wasserstoff selbst her und nicht von Verunreinigungen. Versuche, die Verfasser in Gemeinschaft mit Trowbridge unternommen hat, bestätigen dieses Resultat. Dagegen stammt das rote Spektrum, das Cornu beobachtet hat, nicht von dissoziierten Wasserstoffatomen, sondern vom Wasser her, das sich bei seinen Versuchen gebildet hatte. Wird der Wasserstoff gut getrocknet, so muß man sehr hohe Temperaturen anwenden, um rote Linien zu erhalten. Dagegen erhält man mit Wasser, da es leicht Wasserstoff abspaltet, auch leicht das Wasserstoffspektrum. Die Angaben von Randall über das Spektrum sind falsch. *Op.*

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 37. — [2]) Compt. rend. 128, 1158—1159. — [3]) Dieser JB., S. 13. — [4]) Amer. Chem. J. 21, 172—173. — [5]) JB. f. 1898, S. 123.

Gregory Paul Baxter. Okklusion von Wasserstoff durch metallisches Kobalt und andere Metalle[1]). — Die Menge des okkludierten Wasserstoffs wurde in der Weise gemessen, daß das Metall verbrannt und das gebildete Wasser bestimmt wurde. Nach den Versuchen des Verfassers besitzt Kobalt je nach seiner Darstellungsweise ein ganz verschiedenes Okklusionsvermögen, und dadurch sind die sich widersprechenden Angaben zu erklären. Die Okklusion hängt von der Oberflächenbeschaffenheit des Metalles und diese wieder von der Darstellungsweise, d. h. von der Reduktionstemperatur ab. Nickel verhält sich analog. Kupfer und Silber vermögen nur wenig Wasserstoff zu okkludieren. *Op.*

Chas. L. Reese. Die Einwirkung von Chromsäure auf Wasserstoff[2]). — Wasserstoff wird in Abwesenheit von katalytischen Substanzen von einer gesättigten wässerigen Chromsäurelösung erst bei 61° in merklicher Menge absorbiert. *Op.*

Schlagdenhauffen und Pagel. Die Wasserstoffflamme[3]). — Die Wasserstoffflamme nimmt oft, wenn man einen kalten Gegenstand — Glas oder Porzellan — einführt, eine blauviolette Färbung an. Diese Färbung rührt nicht von Schwefelwasserstoff her, sondern von *Selenwasserstoff*. *Op.*

James Dewar. Die Verwendung flüssigen Wasserstoffs zur Herstellung hoher Vakuen und ihrer spektroskopischen Untersuchung[4]). — Beim Siedepunkte des flüssigen Wasserstoffs 35° absolut muß nach dem Gesetze der korrespondierenden Zustände von van der Waals und einer Extrapolation der Dampfdruckkurve die Dampfspannung von Stickstoff bei 0,0015 mm und die von Sauerstoff unter 0,000076 bis 0,000016 mm liegen. Diese Zahlen sind Maximalwerte, da sie für den flüssigen Zustand gelten, Stickstoff und Sauerstoff bei 35° absolut aber fest sind. Man kann also mit Hilfe des flüssigen Wasserstoffs Drucke erreichen, die unter der Spannung des Quecksilberdampfes im Torricellischen Vakuum liegen. Eine mit Luft gefüllte Röhre wurde durch flüssigen Wasserstoff so evakuiert, daß zwischen den beiden Platinspitzen kein Funke mehr übersprang. Es gelingt so, in der Luft sehr flüchtige Substanzen wie Helium nachzuweisen. *Op.*

Wilhelm Vaubel. Über die Molekulargröße des flüssigen Wasserstoffs[5]). — In einer früheren[6]) Abhandlung hat Verfasser die Molekulargröße des flüssigen Wasserstoffs fehlerhaft zu 3,8

[1]) Amer. Chem. J. 22, 351—354. — [2]) Daselbst, S. 153—164. — [3]) Compt. rend. 128, 1070—1072. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 64, 231—238; Ann. chim. phys. 17, 12—21. — [5]) J. pr. Chem. 59, 246—267. — [6]) JB. f. 1898, S. 36.

berechnet. Die richtige Zahl ist 5,2, wenn man außerdem nach den letzten Messungen von Dewar den Siedep. — 238° zugrunde legt. *Op.*

James Dewar. Der Siedepunkt von flüssigem Wasserstoff, bestimmt mittels eines Rhodium-Platin-Widerstandthermometers[1]. — Nachdem es dem Verfasser gelungen ist, eine größere Menge flüssigen Wasserstoffs (250 g) darzustellen, bestimmt er dessen Siedepunkt mit Hilfe eines Rhodium-Platin-Widerstandthermometers. Mit Hilfe eines reinen Platinthermometers hatte sich der Siedepunkt zu — 238° ergeben. Nach dem Widerstandsthermometer, dessen Platin 10 Proz. Rhodium enthält, liegt derselbe bei — 246°. Diese verschiedenen Werte sind durch den verschiedenen Verlauf der Temperaturkurven zu erklären. Nach den Versuchen von Fleming und dem Verfasser ergibt sich, daß der Widerstand einer Platin-Rhodiumlegierung in der Nähe des Siedepunktes der Luft proportional der Temperatur abnimmt, während reines Platin insofern Abweichungen zeigt, als sein Widerstand schneller fällt, als der Temperatur entspricht. Der Punkt — 246° besitzt daher größere Genauigkeit. Verfasser hat dann noch den Siedepunkt mit Hilfe eines Wasserstoffthermometers bestimmt, der unter vermindertem Druck eingefüllt war. Hierbei ergab sich der Siedepunkt zu — 252°. Es scheint also, daß der Siedepunkt von Wasserstoff tiefer liegt, als bis jetzt angenommen wurde. Zur Klärung dieser Frage stellt Verfasser weitere Versuche in Aussicht. *Op.*

James Dewar. Fester Wasserstoff[2]. — Verfasser ist es gelungen, auf folgende Weise festen Wasserstoff zu erhalten. Ein Rundkolben von ungefähr 1 Liter Inhalt, an dem ein Quecksilberthermometer angeschmolzen ist, endigt in ein rechtwinklig gebogenes Rohr. Der Kolben war mit reinem Wasserstoff gefüllt und dann zugeschmolzen. Das rechtwinklig gebogene Rohr taucht in einen Cylinder, der mit flüssigem Wasserstoff gefüllt ist und evakuiert werden kann. Sobald mit dem Evakuieren begonnen wurde, konnte beobachtet werden, wie sich in dem inneren Rohre flüssiger Wasserstoff ansammelt. Als der Druck bis auf 30 bis 40 mm gesunken war, verwandelte sich der flüssige Wasserstoff in dem äußeren Gefäße in eine weiße, schaumige Masse, so daß nicht mehr zu sehen war, in welchem Zustande sich der Wasserstoff in der inneren Röhre befand. Da jedoch beim Umdrehen

---

[1]) Chem. News **79**, 133; Lond. R. Soc. Proc. **64**, 227—231; Ann. chim. phys. **17**, 1—12. — [2]) Chem. News **80**, 132—133; Compt. rend. **129**, 451—454.

des Apparates aus der Röhre kein flüssiger Wasserstoff floß, so mußte derselbe teilweise wenigstens fest geworden sein. Als der Druck noch verringert und eine starke Lichtquelle auf der dem Auge entgegengesetzten Seite gebracht wurde, konnte man ein durchsichtiges Eis erkennen. Die größte Dichte des flüssigen Wasserstoffs ergab sich zu 0,086, die beim Siedepunkte zu 0,07. Der feste Wasserstoff schmolz, als der Druck des gesättigten Dampfes 55 mm betrug. Unter einem Drucke von 35 mm war die Temperatur der festen Masse 16° in absoluter Temperatur. Die kritische Temperatur des Wasserstoffs liegt bei 30 bis 32° (absolut). Diese Versuche sprechen mehr für die metalloide als die metallische Natur des Wasserstoffs. *Op.*

Thomas Bayley. Der Schmelzpunkt des Wasserstoffs[1]). — Nach den Untersuchungen von Dewar liegt der Schmelzpunkt des Wasserstoffs bei 16,7° C (abs. Temperatur). Es zeigt sich, daß ein dieser Zahl sehr nahe liegender Wert 16,768 für die Schmelzpunkte der Alkalimetalle, deren erstes Glied der Wasserstoff ist, eine gemeinsame Bedeutung besitzt, indem die Schmelzpunkte der Alkalimetalle Multiplen dieser Zahl bilden. Das folgt aus folgender Tabelle:

	Schmelzp. (abs.)	16,768		Schmelzp. (abs.)	16,768
H	16,7	1	K	335,5	20 = 335,36
Li	453	27 = 452,73	Rb . . .	311,5	18,5 = 310,20
Na . . .	368,6	22 = 368,89	Cs	299,5	18 = 301,82

Op.

Gerald Stoney. Die Menge des Sauerstoffs in der Atmosphäre im Vergleich mit der in der Erdrinde[2]). — Über jedem Quadratcentimeter Erdoberfläche befinden sich 234,5 g Sauerstoff. Die gleiche Menge ist in einer nur 264 cm langen Wassersäule vorhanden. Die Erde ist noch sauerstoffreicher, so daß eine neun Fuß dicke Schicht der Erdrinde mehr Sauerstoff enthält als die gesamte Atmosphäre. Unter der Annahme, daß die Erde im Innern so zusammengesetzt sei, wie an der Oberfläche, berechnet Verfasser, daß die Erde 10 000 mal mehr Sauerstoff enthält als die Atmosphäre. *Op.*

W. Spring. Die Ursache der blauen Himmelsfarbe[3]). — Nach einer Besprechung der Reflexionstheorie gelangt Verfasser

[1]) Chem. News 80, 159. — [2]) Phil. Mag. 47, 565—566. — [3]) Arch. ph. nat. [4] 7, 326—333.

zu dem Resultat, daß das Himmelsblau durch die blaue Eigenfarbe der Luft hervorgerufen wird, und zwar auf Grund eines Versuches, aus dem hervorgeht, daß das blaue Licht auch dann noch polarisiert ist, wenn man es eine Absorptionsröhre passieren läßt, die den blauen Bestandteil absorbiert. *Op.*

W. Spring. Bemerkungen zu einer Arbeit von M. Pernter, betreffend die blaue Farbe des Himmels [1]). — M. Pernter hat in den Wiener Akademieberichten Einwendungen gemacht gegen die Ansicht des Verfassers [2]), nach der die blaue Farbe des Himmels von der Farbe des Sauerstoffs und seiner Verbindungen in der Luft herrührt. Durch Versuche werden diese Einwendungen widerlegt. *Op.*

Carl Linde. Zur Geschichte der Maschine für die Herstellung flüssiger Luft [3]). — Prioritätsreklamation gegen Hampson, dem Ramsay [4]) das Verdienst zuschreibt, *vor* Linde eine auf dem gleichen Prinzip beruhende Maschine zur Erzeugung von flüssiger Luft konstruiert zu haben. Die von Hampson Mai 1895 deponierte „provisional specification“ enthält nichts neues, erwähnt die Benutzung des Joule-Thomson-Effektes nicht, während der Verfasser in denselben Tagen schon eine arbeitende Maschine vorzeigte. Hampson erwähnt den Joule-Thomson-Effekt als Kältequelle bei hohen Drucken erst April 1896, als das von Linde eingeführte Prinzip bereits seit einem halben Jahre veröffentlicht war. *W. A. R.*

Walther Hempel. Über Prozesse, bei welchen die von C. Linde erfundene Maschine zur Erzeugung flüssiger Luft Verwendung finden kann [5]). — Die Möglichkeit, mit Hilfe der Lindeschen Maschine einen 50proz. Sauerstoff für 1,2 Pfg. für den Kubikmeter herzustellen, gestattet die Anwendung von stickstoffarmen Heizgasen in Form von Generatorgas, Schwelgas oder Mischgas aus rohen, nicht entgasten Brennmaterialien, z. B. aus Braunkohlen. Man kann aber auch mit ökonomischem Nutzen den 50proz. Sauerstoff an Stelle der Luft zur Unterhaltung der Verbrennungsprozesse benutzen und kann dabei durch Anwendung von billigen Brennmaterialen von geringem Brennwert dieselben Temperaturen erzeugen, wie bei Verbrennung im Luftstrome mit den teuereren Materialien, wobei die Kosten des Sauerstoffs durch die Ersparung an Brennmaterial aufgewogen werden. Für den Bessemerprozeß kann man, wenn man mit Sauerstoff statt mit

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 441—446. — [2]) JB. f. 1898, S. 343. — [3]) Ber. 32, 925—927. — [4]) Ber. 31, 3116. — [5]) Chem. Ind. 22, 1—6.

Luft bläst, das billiger herzustellende, weiße, siliciumfreie Roheisen verwenden, wobei zugleich wegen der Möglichkeit, das Gas vorher zu trocknen, die Absorption von Wasserstoff durch das Eisen und damit dessen Steigen beim Erstarren vermieden wird. Auch für die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid sowie von Stickstoff für die Cyangewinnung wird das Arbeiten mit der Lindeschen Maschine Vorteile bieten. — Der Verfasser berichtet über Messungen der Wärmeleitung durch verschiedene Materialien, die für den Kälteschutz in der Lindeschen Eismaschine Verwendung finden können und macht Vorschläge in betreff der Konstruktion der Maschinen. *Bdl.*

Dewar. Flüssige Luft als ein analytisches Agens[1]. — In dem Vortrage weist Verfasser darauf hin, daß sich flüssige Luft zur qualitativen Trennung von Gasmischungen sehr gut verwerten lasse. Mit einem besonderen Apparate suchte Verfasser die Frage zu entscheiden, ob irgend ein Gas in Luft sich nachweisen lasse, wenn dieses Gas bei etwa — 210° C unter gewöhnlichem Druck nicht condensierbar oder unter denselben Bedingungen in flüssiger Luft nicht löslich ist. Geprüft wurden in dieser Hinsicht Wasserstoff, Leuchtgas und das Gas der Königsquelle in Bath, das in 1000 Vol. 1,2 Tle. Helium enthält. Wasserstoff läßt sich in Form eines nicht kondensierbaren Rückstandes, und zwar noch 1 Tl. in 1000 Tln. Luft nachweisen. Im Leuchtgas gelang es auf diese Weise, alle Bestandteile zu kondensieren und nach der Verflüssigung durch fraktionierte Destillation zu trennen, ausgenommen Kohlenoxyd und Wasserstoff. Helium läßt sich, wenn es nur in einer Menge von 1 : 1000 vorhanden ist, von anderen Gasen durch Verflüssigung trennen. Helium ist weniger löslich in flüssigem Stickstoff als Wasserstoff in flüssiger Luft und ist leichter flüchtig als die anderen Gase, die kondensiert werden. In der Quelle von Bath ließ sich somit das Helium nachweisen. Argon, das mit Stickstoff verdichtet wird, bleibt als Rückstand bei der fraktionierten Destillation zurück. Erstarrtes Argon bildet eine helle, glasartige Masse. Mit einem besonderen Apparate prüfte dann Verfasser die Absorption der Röntgenstrahlen an verschiedenen Körpern bei niederer Temperatur und fand, das Argon relativ undurchsichtiger ist für X-Strahlen als Sauerstoff, Stickstoff oder Natrium, und daß es in dieser Hinsicht mit Kalium, Chlor, Phosphor, Aluminium und Schwefel auf einer Stufe steht. Weiterhin hat Verfasser die Durchsichtigkeit für Wärmestrahlen an ver-

---

[1]) Chem. News 80, 187—190, 199—202 u. 212—213.

schiedenen Stoffen bei niederer Temperatur geprüft und zeigen die Experimente, daß flüssige Luft sich sehr zweckmäßig verwenden läßt, um viele wichtige Probleme der Übertragungswärme zu studieren. Zum Schluß berichtet Verfasser noch über Versuche, die angestellt sind, um die photographische Wirkung bei der Temperatur der flüssigen Luft zu studieren. Durch die Abkühlung kann die photographische Wirkung bis auf 17 Proz. der Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur reduziert werden, bei ultravioletter Bestrahlung sogar bis auf 6 Proz. *Tr.*

Friedrich C. G. Müller. Über die Handhabung des verdichteten Sauerstoffs [1]). — Das Ventil der Stahlflasche mit Sauerstoff ist mit einem langen Holzhebel versehen, welcher eine genaue Regulierung des Ventils gestattet. Hinter der Stahlflasche ist eine Flasche mit Wasser und Steigrohr geschaltet, an der der jeweilige Druck abgelesen werden kann. *Op.*

G. Bredig und H. Pemsel. Über die vermeintliche Aktivierung des Luftsauerstoffs durch Bestrahlung [2]). — Bei einer ungeheuer großen Anzahl von chemischen Erscheinungen geht die Reaktionsfähigkeit dieser Systeme parallel mit der elektrischen Leitfähigkeit. Es war daher anzunehmen, daß die Bestrahlungen, die die Leitfähigkeit der Gase erhöhen, auch deren chemische Wirksamkeit vergrößern. Verfasser untersuchen daher, ob die Luft kurz nach der Bestrahlung eine erheblich größere Reaktionsgeschwindigkeit gegen einen oxydierbaren Körper zeigt, wie ohne vorhergehende Bestrahlung. Als Strahlungen wurden angewandt: Ultraviolettes Licht des elektrischen Kohlebogens mit Cadmiumfüllung, Röntgensche X-Strahlen, Uranstrahlen und Phosphorstrahlen. Als oxydierbarer Körper wurde eine verdünnte Lösung von Natriumsulfit gewählt, deren Oxydationsgeschwindigkeit durch die geringsten Störungen stark beeinflußt wird. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß ein Luftstrom mit der Geschwindigkeit von 300 Litern pro Stunde zuerst drei Wattefilter und eine Waschflasche mit destilliertem Wasser und sodann das Strahlenbündel passierte und darauf sofort in die Waschflasche mit $^1/_{200}$ mol. Sulfitlösung gelangte, die, um eine genügend langsame Reaktion zu erhalten und zur Vermeidung von Störungen durch zufällige Verunreinigungen außerdem noch $^1/_{1000}$ mol. Mannit pro Liter als dämpfenden Zusatz enthielt. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe der Sulfitlösung mit Jod titriert. Wie sich aus den

[1]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 12, 25—26. — [2]) Arch. Wiss. Phot. 1899, S. 33—42.

mitgeteilten Tabellen ergibt, zeigt sich bei keiner Bestrahlungsart eine Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit. *Op.*

Henri Moissan. Herstellung von Ozon durch Zersetzung von Wasser mittels Fluor[1]). — Schon im Jahre 1891 hatte der Verfasser gezeigt, daß bei der Einwirkung von Fluor auf Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Ozon entsteht. Diese Versuche wurden jetzt bei 0° und einem größeren Strome Fluor wiederholt, und es ergab sich eine reichliche Ozonausbeute, die titrimetrisch gemessen wurde. Bei einer Versuchsdauer von 30 Minuten wurde ein Ozonsauerstoffgemenge gewonnen, das 14,39 Vol.-Proz. Ozon enthielt. Bei längerer Versuchsdauer blieb der Ozongehalt ziemlich konstant. In Wirklichkeit ist die Ozonmenge größer, als durch Titration nachweisbar, weil das konzentrierte Ozon sich leicht zersetzt. Die Ozonbildung ist sehr von der Geschwindigkeit des Fluorstromes abhängig. Bei der Zersetzung des Wassers durch Fluor wird die Temperatur erhöht, was die Zersetzung des Ozons beschleunigt. So stellt sich bei dieser Ozongewinnung stets ein Gleichgewicht zwischen der Zersetzung des Wassers durch einen Überschuß Fluor und der Zerstörung des Ozons durch die dabei auftretende Temperaturerhöhung ein. Da die elektrolytische Fluorherstellung nicht kostspielig ist, so kann die beschriebene Gewinnung eines recht ozonreichen Sauerstoffgemsiches von praktischer Bedeutung werden. *Hz.*

Henry Abraham und Louis Marmier. Apparat zur Erzeugung von Ozon. [D. R.-P. Nr. 102 629][2]). — Die Herstellung von Ozon durch funkenlose elektrische Entladung erfordert zwei Arten von Apparaten: 1. die eigentlichen Ozonerreger und 2. die verschiedenen elektrischen Apparate. Nach der vorliegenden Anordnung der elektrischen Apparate wird dafür gesorgt, daß die Tätigkeit des Ozonerregers sich bei einer genau gleichmäßigen Potentialdifferenz vollzieht, wodurch ein Durchschlagen der elektrischen Platten vermieden wird. Der Ozonerreger besteht aus in parallelen Ebenen zueinander angeordneten Elementen. Die Elektroden werden parallel zu den elektrischen Platten befestigt und von isolierenden Querträgern getragen und durch einen Wasserstrom, welcher, da sie hohl sind, durch sie hindurchfließen kann, gekühlt. Das System der verschiedenen elektrischen Apparate ist durch einen Deflagrator vervollständigt und unterscheidet sich hierdurch von den allgemein üblichen. *Op.*

A. Ladenburg. Über Dichte und Molekulargewicht des

[1]) Compt. rend. 129, 570—573. — [2]) Patentbl. 20, 391.

Ozons[1]). — Verfasser weist die von Staedel und Gröger[2]) an seiner Untersuchung zur Berechnung des Molekulargewichtes von Ozon geübte Kritik zurück, indem er darauf hinweist, daß das von ihm verwandte Ozon das reinste war, das bis jetzt dargestellt worden ist. Der Dampfdichte von 1,3698 dieses reinen Ozons, aus der sich das Molekül zu O_3 berechnet, müßte ein Fehler von 50 Proz. anhaften, wenn das Ozonmolekül O_4 wäre. Zu der Annahme eines so hohen Fehlers liegt nicht der mindeste Grund vor. *Op.*

Nic. Teclu. Neue Ozonapparate[3]). — Verfasser beschreibt einige Ozonapparate mit hellen (Funken-) und dunkeln Entladungen für Unterrichtszwecke. *Op.*

Wasser. Wasserstoffsuperoxyd.

W. Spring. Über den einheitlichen Ursprung der blauen Farbe des Wassers[4]). — Die meisten Physiker erklären die blaue Farbe des Wassers ebenso wie die des Himmels: Das Wasser ist an und für sich farblos und erhält dadurch seine blaue Farbe, daß die im Wasser suspendierten Partikeln, die von der Dimension der Lichtstrahlen sind, nur die kurzen, also blauen Lichtstrahlen reflektieren. Trotz der Einwendungen, die Verfasser[5]) gegen diese Theorie gemacht hat, wiederholt sie R. Abegg[6]). Verfasser zeigt nun, indem er verschieden gefärbtes Licht durch ein Gefäß mit Wasser sendet, daß das Wasser stets die Farbe des Lichtes zeigt, mit dem es beleuchtet wird. Die im Wasser suspendierten Partikelchen können also Licht von jeder Wellenlänge reflektieren. Diese Versuche beweisen die vom Verfasser[7]) schon früher ausgesprochene Ansicht, daß das Wasser an und für sich eine blaue Farbe besitzt, die durch im Wasser suspendierte Teilchen verändert werden kann. *Op.*

W. Spring. Die Ursache der Farblosigkeit gewisser natürlicher klarer Wässer[8]). — Das Wasser ist an und für sich blau. Durch eine Trübung, welche in einer vollkommen farblosen Lösung eine gelbe Färbung hervorrufen würde, wird die blaue Farbe zu Grün kompensiert. Auf die gleiche Weise erklärt sich die Farblosigkeit einiger natürlicher Wässer. Durch darin suspendierte Stoffe wird die blaue Farbe kompensiert. Ein Stoff, der in äußerster Ver-

[1]) Ber. 32, 221—222. — [2]) JB. f. 1898, S. 354. — [3]) J. pr. Chem. 60, 402—403. — [4]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 72—80; Arch. ph. nat. [4] 7, 326—333. — [5]) JB. f. 1898, S. 357. — [6]) Naturw. Rundsch. 13, 169. — [7]) JB. f. 1898, S. 357. — [8]) Arch. ph. nat. [4] 7, 5—14.

dünnung diese Kompensation verursacht, ist nach den Versuchen des Verfassers der Hämatit (Eisenoxyd), der in vielen Wässern vorkommt. *Op.*

S. R. Milner und A. P. Chattock. Die Wärmeleitfähigkeit von Wasser[1]). — Verfasser haben die Wärmeleitfähigkeit von Wasser auf das sorgfältigste bestimmt und finden für sie den Wert 0,001433 C.-G.-S. bei 20°. *Op.*

Jas. Lewis Howe und J. L. Morrison. Die Einwirkung eines harten Wassers auf gewisse Metalle[2]). — Verfasser hat die Einwirkung des Leitungswassers der Stadt Lexington, das 7,3 Proz. Kalk, 4,065 Proz. Magnesia, 0,2057 Proz. Eisenoxyd, 0,3608 Proz. Soda, 30,196 Proz. Kohlensäure, 0,2127 Proz. Schwefeltrioxyd, 0,730 Proz. Kieselsäure, Spuren von Chlor und kein Kali enthält, auf verschiedene Metalle untersucht. Die Versuche wurden in der Art angestellt, daß die Metalle sowohl unter Luftzutritt wie unter Luftabschluß während vier Monate mit dem Wasser in Berührung blieben. Parallelversuche wurden mit destilliertem Wasser ausgeführt. Es ergibt sich, daß das Wasser sehr stark auf Zink einwirkt und, wie es scheint, das Zink aus dem Messing herauszulösen vermag. Derartiges Wasser sollte daher nicht durch verzinkte Eisenröhren geleitet werden. Die Härte des Wassers verhindert nicht seine Einwirkung auf Blei. Eisen wird bei Luftabschluß nur wenig angegriffen. Nickel und Aluminium sind vollkommen widerstandsfähig. *Op.*

O. Kröhnke. Über die zerstörende Wirkung freier Kohlensäure im Wasser auf Eisen[3]). — Das vom Verfasser untersuchte Leitungswasser von St. Johann a. Saar, welches bei geringer Härte freie Kohlensäure (38 mg im Liter) enthält, hat in den eisernen Leitungsröhren einen Rostniederschlag abgesetzt, der nach der Analyse 72,76 Proz. Fe_2O_3 und 13,95 Proz. Fe enthält. Die Bildung dieses Niederschlages ist durch die Gegenwart freier Kohlensäure zu erklären. Nach den Versuchen des Verfassers ist der Angriff freier Kohlensäure um so stärker, je kalkärmer das Wasser ist, indem bei Anwesenheit von Kalksalzen (namentlich Calciumdicarbonat) die sich bildende Schicht von Kalkcarbonat das darunter liegende Eisen vor weiteren Angriffen schützt. *Op.*

Tergast. Ursache und Verhütung des Bleiangriffes durch Leitungswasser nach Erfahrungen bei der städtischen Wasserleitung

[1]) Phil. Mag. 48, 46—64. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 422. — [3]) Gesundheit 14, 42—75; Ref. Chem. Centr. 70, 907—908.

in Emden [1]). — Das weiche Leitungswasser der Stadt Emden vermag infolge seines Gehaltes an freier Kohlensäure Blei aus Bleiröhren und Zink aus verzinkten Eisenröhren zu lösen. Durch Zusatz von Natriumdicarbonat konnte diese Zerstörung der Rohrleitung verhindert werden. *Op.*

Mecke. Bildung von Knallgas in Dampfkesseln [2]). — Die Explosion eines Dampfkessels durch Bildung von Knallgas konnte Verfasser auf folgende Weise erklären: Der Kessel bestand aus einer Anzahl von Eisenrohren, die nach einer amtlichen Vorschrift außen verzinkt waren. Bei der Verzinkung war Zink in das Innere der Röhren gelangt, das beim Heizen unter Zinkoxydbildung zur Entstehung des Knallgases Veranlassung gab. *Op.*

P. Guichard. Zusammensetzung des Wassers von Brunnen, welche am Meeresstrande (Sonnenbucht, Le Crotry) gelegen sind [3]). — Wie die Analysen ergeben, haben im allgemeinen die Wässer von Brunnen keine Beziehung zu den Wässern der benachbarten Flüsse. Verfasser hat eine Anzahl Brunnen in der Nähe der Meeresküste untersucht, die die gleichen Schwankungen im Niveau wie das Meer zeigen. Man könnte annehmen, daß diese Brunnen mit dem Meere zusammenhängen. Dem widerspricht aber der geringe Chlorgehalt im Wasser der Brunnen. Daß das Wasser durch Infiltration die Brunnen füllt, scheint dem Verfasser ebenfalls unwahrscheinlich. Er vermutet vielmehr, daß die unterirdischen Zuflüsse der Brunnen ebenso wie das Meer vom Monde beeinflußt werden. *Op.*

Ferd. Fischer. Einfluß der Industrie auf das Flußwasser [4]). — Die Arbeit bildet einen Auszug aus dem Sachverständigengutachten, das Verfasser anläßlich der Einstellung des Kohlenbergwerkes am Piesberge bei Osnabrück erstattet hat. Die den Klärteichen zugeführte Wassermenge betrug 1895 minutlich 22 cbm, also täglich rund 31 000 cbm, in denen sich 870 hkg Gips, 90 hkg Chlorkalium, 320 hkg Chlormagnesium, 9590 hkg Chlornatrium, 100 kg Phosphorsäure und 150 kg Stickstoff (als Nitrate und Nitrite) befanden. Aus den Klärbecken gelangen die Abwässer in die Hase, die nach den Untersuchungen des Verfassers bereits so stark verunreinigt ist, daß eine Zunahme von Verunreinigungen die Verwendung des Wassers nicht beeinträchtigen soll. Zum Schluß bespricht Verfasser die Angaben über die Gesundheitsschädlichkeit der Salze

[1]) Zeitschr. Med.-Beamte 12, 165—180; Ref. Chem. Centr. **70**, 943. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1153. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 79—81. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 80—86.

in Wasser und über die Schmeckbarkeit der Salze, die sehr untereinander differieren. *Op.*

Marmier und Abraham. Trinkwasserreinigung durch Ozon[1]). — Verfasser beschreiben die Trinkwasserreinigungsanlage, die die Stadt Lille nach den Angaben der Verfasser unter Benutzung der von ihnen patentierten Ozonerzeuger erbaut hat und teilen das Gutachten einer Sachverständigen-Kommission mit, nach dem mit der Anlage gute Erfolge erzielt wurden. *Op.*

Theodor Weyl. Keimfreies Trinkwasser mittels Ozon[2]). — Nach den Versuchen des Verfassers vermögen 3 bis 4 mg Ozon alle Keime in 500 ccm Wasser bei einer Einwirkung von 20 Minuten zu vernichten. Ozon ist das bequemste Mittel zur Herstellung keimfreier Trinkwässer und ein Ozonwasserwerk besitzt große Vorzüge vor den jetzt üblichen Sandfiltern. *Op.*

F. Malméjac. Vergleichende Untersuchung über einige rasche Verfahren zur Wasserreinigung[3]). — In dieser Veröffentlichung bespricht Verfasser mehr die mechanisch wirkenden Zusätze zur Wasserreinigung, und zwar die Verfahren von Babés (auf 1000 ccm Wasser 0,25 Alaun), Werner (0,25 Alaun und 0,10 Natriumcarbonat), Almen (3 ccm Kalkwasser und 6 Tropfen Eisenchlorid) und von Manget (3 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat und 6 Tropfen Eisenchlorid). Es ergibt sich, daß die Verfahren von Manget und Almen die organischen Stoffe um 60 Proz., die Verfahren von Werner und Babés um 33 bezw. 25 Proz. vermindern. Am schnellsten wirkt das Verfahren von Werner (15 Stunden), dann das von Almen und Manget (18 Stunden) und am langsamsten das von Babés (24 Stunden). Alle Verfahren setzen den Keimgehalt des Wassers beträchtlich herab. *Op.*

M. Tixier. Biochemische Reinigung der Wässer[4]). — Verfasser schlägt zur biochemischen Reinigung von Wässern eine Mischung von Aluminium- mit Baryumpermanganat vor. Die Verwendung des Aluminiumpermanganates bietet den Vorteil, daß die Reaktion infolge der großen Unbeständigkeit des Salzes sich sehr rasch vollzieht. Die anzuwendende Lösung enthält 290 g $H_2Mn_2O_8$ im Liter in einem solchen Verhältnis mit Baryt und Aluminium gesättigt, daß das trockene Salz 7 Proz. Al_2O_3 enthält. Diese Lösung wird im Verhältnis 1 zu 10 verdünnt und dem zu

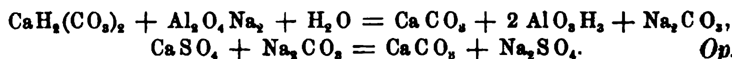
---

[1]) Compt. rend. 128, 1034—1035. — [2]) Centralbl. f. Bakter.- u. Parasitenk. [1] 26, 15—32. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 344—347. — [4]) Daselbst, S. 297—300.

reinigenden Wasser so lange zugesetzt, bis dasselbe eine leichte Rosafärbung angenommen hat. Dann wird durch ein Kohlefilter filtriert. *Op.*

B. Kohlmann. Über die Reinigung städtischer Abfallwässer vermittelst Kalk[1]). — Nach den Versuchen des Verfassers wirkt Kalk in den Abwässern erst dann fällend, wenn alle vorhandenen Alkaliverbindungen in Ca-Verbindungen verwandelt sind. Die alkalische Reaktion eines Abwassers, dem nicht genügend Kalk zugesetzt wurde, rührt von dem frei gewordenen Kali her. An Stelle von Kalkmilch, die nur zur Bildung unnötiger Schlammmengen Veranlassung gibt, verwendet Verfasser Kalkwasser. *Op.*

Charles F. Mabery und Edwin B. Baltzley. Die Verwendung von Natriumaluminat zur Entfernung von Kalk und suspendierten Stoffen aus Kesselspeisewasser[2]). — Das Natriumaluminat wird dargestellt durch Zusatz von Natriumhydroxyd zu einer Lösung von Aluminiumsulfat oder durch Schmelzen eines ziemlich reinen Tones mit Soda. Nachdem eine genügende Menge Natriumaluminat zu dem zu reinigenden Wasser zugegeben ist, wird tüchtig umgerührt und dann 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Die Fällung der Kalksalze — ebenso die der Magnesiumsalze — vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:



$$CaH_2(CO_3)_2 + Al_2O_4Na_2 + H_2O = CaCO_3 + 2\,AlO_3H_3 + Na_2CO_3,$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4.$$ *Op.*

Reinhard Wagnitz. Verfahren zur Desinfektion vorgeklärter Schmutzwässer, welche Kohlensäure, Carbonate, Salze des Eisens, Aluminiums u. s. w. gelöst enthalten, durch Chlorkalk. [D. R.-P. Nr. 105 317][3]). — Um bei der Desinfektion von vorgereinigten Schmutzwässern, welche Kohlensäure, Carbonate, Salze des Eisens, Aluminiums u. s. w. enthalten, mittels Chlorkalk die Trübungen, welche in diesen Wässern später stets auftreten, falls nicht ganz frischer Chlorkalk verwendet wurde, zu vermeiden, werden den betreffenden Wässern vor oder nach dem Zusatze von älterem Chlorkalk Ätzkalk zugesetzt. Hierdurch entsteht ein flockiger Niederschlag von kohlensaurem Kalk und Hydroxyden des Eisens und Aluminiums u. s. w., welcher die Trübung umhüllt und niederreißt. *Op.*

Robert Dienst. Wasserreinigung nach Dehne[4]). — Wenn es sich darum handelt, klares, nicht trübes Wasser zu haben, genügt eine mechanische Reinigung nach Dehne, nach der, wenn

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 5, 224—227. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 23—27. — [3]) Patentbl. 20, 851. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 870—872.

genügender Druck vorhanden ist, durch Filterpressen (mit Filtertüchern), sonst mittels Schwemmfilter, die aus einer 3 bis 4 mm starken Haut von Cellulose und Asbest bestehen, das Wasser gereinigt wird. Bei Betrieben, bei denen eine weitergehende Reinigung — Befreiung von aufgelösten Substanzen — erforderlich ist, gelangt das Wasser mittels einer Wasserpumpe durch Fällgefäß und Filterpresse nach dem hochstehenden Reinwasserbehälter. Eine von der Wasserpumpe mit angetriebene kleine Laugenpumpe entnimmt die zur Reinigung notwendigen Zusätze, welche aus Kalkmilch und Sodalauge bestehen, einem Rührbottich und führt dieselben in kleinen, genau abgemessenen Quantitäten dem in das Fällgefäß eintretenden Wasser entgegen. Verfasser bespricht dann noch die Reinigung der Abwässer und der Kesselspeisewässer nach Dehneschem System und die Wiedergewinnung reinen Wassers aus kondensiertem Abdampf mit Hilfe der Dehneschen Entfettungserde. *Op.*

Allen Hazen. Die Klärung von Flußwässern[1]). — Verfasser bespricht die Entstehung der Schlammwässer, Verfahren zur Bestimmung der Trübung in denselben und die verschiedenen Mehoden zur Klärung. *Op.*

W. Marek. Zur Wasserdestillation[2]). — Verfasser beschreibt einen Wasserdestillationsapparat zur Herstellung besonders reinen Wassers. Die Verbindungsflanschen dieses aus kupferner, gut verzinnter Blase, zinnernem Helm und ebensolcher Kühlstange bestehenden Apparates sind so aufeinander geschliffen, daß keinerlei Dichtung nötig ist. *Op.*

Treumann. Über den heutigen Stand der Trinkwasserbeurteilung[3]). — Verfasser wendet sich in diesem Vortrage hauptsächlich gegen die Meinung verschiedener Bakteriologen, wonach man einer chemischen Untersuchung des Wassers und einer auf dieselbe sich begründenden Beurteilung bei den heutigen Anschauungen von dem Wesen und der Verbreitung der Infektionskrankheiten völlig entraten könne. *Op.*

William Ackroyd. Untersuchungen über Moorlandwasser[4]). — Verfasser unterscheidet eine organische und anorganische Acidität dieser in England vielbenutzten Moorlandwässer. Er bestimmt sie, indem er durch die Wässer von Kohlensäure befreite Luft durchleitet und die Säure vor und nach dem Durchleiten mittels Phenolphtaleïn titriert. *Op.*

---

[1]) J. Frankl. Inst. 147, 177—195. — [2]) J. pr. Chem. 60, 582—584. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 727. — [4]) Chem. Soc. J. 75, 196—198.

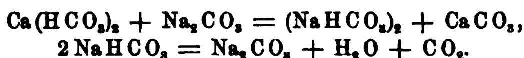
Léo Vignon und Meunier. Wasseranalyse für die chemische Reinigung[1]). — Die zur chemischen Reinigung der Industriewässer nötigen Werte ermitteln die Verfasser nach folgendem Verfahren: I. *Bestimmung der freien oder halbgebundenen Kohlensäure.* Diese entfärbt die durch Mischen von Kalkwasser und alkoholischer Phenolphtaleïnlösung erhaltene rote Lösung. In einer Lösung, die 50 Proz. Alkohol enthält, geht die Fällung des kohlensauren Kalkes sehr rasch vor sich. Zu 50 ccm reinen Wassers gibt man 50 ccm Alkohol und 10 Tropfen der 5 proz. Phenolphtaleïnlösung. Um diese Mischung rot zu färben, genügt 1 ccm einer Kalkwasserlösung, die 1,8 g $Ca(OH)_2$ im Liter enthält und die man mit $^1/_5$-normaler Salzsäure eingestellt hat. Nimmt man jetzt das zu untersuchende Wasser und braucht jetzt n ccm Kalkwasser zur Rotfärbung, so berechnet sich das in 1 Liter enthaltene Volumen Kohlensäure:

$$CO_2 = \frac{n \,.\, 1{,}8 \,.\, 22 \,.\, 1000}{50 \,.\, 37 \,.\, 1{,}9774} = \frac{n \,.\, 1{,}8}{50} \cdot 0{,}3 = n \,.\, 10{,}8.$$

II. *Bestimmung des zur Umwandlung der Chloride und Sulfate nötigen Natriumcarbonates.* Die in Wasser gelösten Chloride und Sulfate von Calcium und Magnesium werden durch Natriumcarbonat in Carbonate verwandelt, wenn man das Wasser mit der gleichen Menge Alkohol mischt; Phenolphtaleïn wird durch die Chloride und Sulfate nicht gefärbt, wohl aber durch Natriumcarbonat. Man stellt sich eine gefärbte Typflüssigkeit her, indem man zu einer Mischung von 50 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol 10 Tropfen Phenolphtaleïn und 3 ccm Natriumcarbonatlösung zusetzt, die im Liter 1 g Na_2CO_3 enthält. Hierauf kocht man 50 ccm des zu untersuchenden Wassers in einer Nickelschale, setzt 50 ccm Alkohol und 10 Tropfen Phenolphtaleïn zu und stellt dann mit der Natriumcarbonatlösung auf die gleiche Farbe ein. Sind hierzu n ccm nötig, so braucht man zur vollkommenen Umsetzung der Chloride und Sulfate n . 0,02 g Natriumcarbonat für 1 Liter Lösung. Bei der Reinigung des Wassers mit Kalkwasser und Natriumcarbonat wird man 2,51 g CaO für 1 Liter CO_2 und die gefundene Carbonatmenge verwenden, doch ist zu bedenken, daß diese theoretisch gefundenen Mengen für die vollkommene Umsetzung gelten. In der Praxis wird man diese Werte nach den jeweiligen Bedingungen — Temperatur, Dauer der Einwirkung u. s. w. — vermindern. Bei der Reinigung des Wassers in Dampfkesseln ist die Umsetzung eine vollkommene. Man verwendet 4,76 g Na_2CO_3 für den Liter

[1]) Compt. rend. **128**, 683—686.

CO_2. Diese Menge wird ein für allemal dem Wasser zugesetzt, da sie sich stets erneuert.



$$Ca(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 = (NaHCO_3)_2 + CaCO_3,$$
$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Für die Chloride und Sulfate braucht man die direkt durch die Analyse gefundene Menge Natriumcarbonat, die stets verbraucht wird. *Op.*

Friedrich C. G. Müller. Apparat zur Bestimmung der Wassergase [1]). — Derselbe besteht aus einer Gasbürette von eigentümlicher Form, deren unterer Stiel und das Meßrohr von Kühlern umgeben sind. An das untere Ende des Stiels wird mittels Gummistopfen ein 100 cm-Kölbchen mit der schwach alkalischen Wasserprobe angehangen, die Bürette vermittelst mehrerer Hähne mit Erdöl gefüllt und das Wasser im Kölbchen zu lebhaftem Sieden erhitzt. Die entwickelten Gase sammeln sich in dem Meßrohre an und können hier mit einer Genauigkeit von 0,01 ccm gemessen werden. Die Korrektion des Gasvolumens geschieht mit einem thermometerartigen Luftvolumeter des Verfassers. An das obere Ende der Meßröhre ist seitlich mittels einer Kapillaren eine Absorptionspipette angesetzt, die mit einem Hahne gegen die Meßröhre abgesperrt werden kann und zur Absorption einzelner Bestandteile des Gases diente. Es kann mit diesem Apparate innerhalb 20 Minuten eine Analyse ausgeführt werden. Die im Wasser vorhandene freie Kohlensäure wird durch Titration mit $^1/_{22}$-Normalnatronlauge und Phenolphtaleïn als Indikator bestimmt. Fläschchen mit Natronlauge und dem Indikator sind dem Apparate beigegeben. Zum Auffangen und Herbeitragen der Wasserproben dient ein als Gehstock ausgebildeter Schöpfstab und ein Kästchen mit sechs Stück 100 ccm-Kölbchen, die mittels eines Gummiringes an ersterem befestigt und so in das Wasser eingetaucht werden können. Der Apparat ist unter dem Kennwort Tenax geschützt und beim Verfasser erhältlich. *B.*

B. W. Gerland. Der Gebrauch von Hyposulfiten zur Titration, besonders bei Bestimmung von Sauerstoff in Wasser und Abwässern [2]). — Den modifizierten Apparat von Tiemann-Preuß, wie ihn Verfasser zur Prüfung von Indigo bereits benutzt hat, verwendet Verfasser jetzt auch zur Titration mit Hyposulfiten. Die Einzelheiten des Apparates und seine Handhabung werden genau beschrieben. *Op.*

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 253—255. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 340—341.

S. Mutschler. Bestimmung des Sauerstoffs in Wasser[1]). — Gelegentlich der Untersuchung des Aarwassers hat Verfasser den Sauerstoff nach einer Modifikation des Mohrschen Verfahrens bestimmt, die er beschreibt. *Op.*

F. Zetsche. Zur Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser[2]). — Entgegen der Ansicht von Mutschler hält Verfasser das Winklersche Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs in Wasser für praktischer. *Op.*

G. H. Bailey und J. H. Johnston. Über einige Punkte der Wasseranalyse[3]). — Verfasser haben Schmutzwässer mit verschiedenen Indikatoren gekocht und bestimmen die Alkalinität vor und nach dem Kochen. Mit Methylorange und Congorot bleibt die Alkalinität die gleiche, während sie mit Lackmus infolge Entweichens von Kohlensäure wächst. Nach dem Kochen mit Phenolphtaleïn zeigte Wasser, das vor dem Kochen sauer reagierte, alkalische Reaktion. Diese Erscheinungen werden durch die Dissoziation der Ammonsalze hervorgerufen, für die die Verfasser eine ausführliche Theorie aufstellen. *Op.*

Raffaele Cimmino. Zur Steigerung der Empfindlichkeit der Salpetersäurereaktion mit Diphenylamin bei Wasseruntersuchungen[4]). — Den Nachweis der Salpetersäure bei Wasseruntersuchungen führt Verfasser in folgender Weise aus: In ein Reagenzglas gießt man 1 ccm des zu untersuchenden Wassers, dazu fügt man drei bis vier Tropfen einer Lösung von Schwefelsäure und Diphenylamin in 5proz. Salzsäure. Nach Zusatz von 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure wird ordentlich durchgeschüttelt. Bei einem Gehalt von Salpetersäure 1:100000 färbt sich die Flüssigkeit noch diffus blau. *Op.*

G. Giorgis und G. Feliciani. Technische Wasseranalyse[5]). — *Zur Bestimmung der Härte* des Wassers benutzen Verfasser folgende Methode: Ein halbes Liter des zu untersuchenden Wassers wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht. Dann neutralisiert man den größten Teil der Säure mit Natronlauge und fügt eine bestimmte Menge einer titrierten Natriumphosphatlösung bei, und nach dem Aufkochen neutralisiert man genau mit Hilfe von Phenolphtaleïn. Im Niederschlage sind die neutralen Phosphate von Calcium und Magnesium enthalten. Die überschüssige Phosphorsäure titriert man im Filtrat

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 481—484. — [2]) Daselbst, S. 696—697. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 455—457. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 429—431. — [5]) Gazz. chim. ital. 29, I, 152—167.

mit Urannitrat zurück. Um Magnesium und Kalk zu bestimmen, kochen die Verfasser das Wasser nach Zusatz von Salzsäure, bis die Kohlensäure entwichen ist und neutralisieren mit Natronlauge. Nach Zusatz einer bestimmten Menge $^1/_{10}$-normaler Natronlauge wird gekocht, bis die Magnesia ausgefallen ist. Zur Fällung des Kalkes wird $^1/_{10}$-Normalnatriumcarbonatlösung zugegeben und gekocht. Im Filtrat wird das Alkali mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure zurücktitriert. Die Mengen der zum Weichmachen des Wassers erforderlichen Reagenzien berechnen Verfasser aus den erhaltenen Daten nach der Formel von Kalman, die eingehend besprochen wird. Zum Weichmachen des Wassers verwenden Verfasser keine Natronlauge, sondern nur Kalkwasser und Soda. *Op.*

E. Bohlig. Zur Bestimmung der Alkalien in Brunnenwässern [1]). — 500 ccm etwa des zu untersuchenden Brunnenwassers werden in einer Porzellanschale auf ein kleines Volumen (etwa 50 ccm) eingedampft und dann nach Zusatz von soviel konzentrierter Schwefelsäure, daß eine stark saure Reaktion entsteht, zur Trockne erhitzt, bis die schweren Dämpfe von Schwefelsäure aus der Schale aufsteigen und somit alle Salz- und Salpetersäure ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten spült man den Rückstand mit etwa 150 ccm Wasser in eine Flasche und leitet nach Zusatz von etwas aufgeweichtem, chemisch reinem, kohlensaurem Baryt einen kräftigen Strom reiner gewaschener Kohlensäure so lange ein, bis keine Absorption mehr stattfindet. Man filtriert vom schwefelsauren Baryt ab und dampft die Lösung der Carbonate ohne Kochen bei 130 bis 140° vollkommen zur Trockne. Den noch kurze Zeit so erhitzten Rückstand behandelt man mit 50 ccm eines Gemisches von Alkohol und Wasser, in dem sich nur die kohlensauren Alkalien lösen. Durch Titration mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure erfährt man den Gesamtgehalt an Chloralkalien. Das Kalium wird durch Platinchlorid bestimmt. Aus der Differenz berechnet man das Natrium. *Op.*

W. P. Mason. Messung der Trübung in Wasser [2]). — Um den Grad der Trübung eines Wassers zahlenmäßig zu bestimmen, wird dasselbe in eine Messingröhre von $2^1/_2$ Zoll Durchmesser und 2 Fuß Länge, die auf beiden Seiten durch Plangläser von $^1/_4$ Zoll Dicke mit Schraubendeckel verschlossen werden, eingefüllt. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Suspension von 1 g Kaolin in einem Liter Wasser. Zu dieser Lösung, die sich in einer zweiten, ebenso

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 431—432. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 516—517.

dimensionierten Röhre befindet, wird so lange Wasser zugegeben, bis die Trübung in beiden Röhren die gleiche ist. — Eine sich absetzende Trübung sollte man besser als Bodensatz (Sediment) bezeichnen. Um ihn zu messen, dekantiert man mit Wasser und bringt ihn auf einen gewogenen Goochtiegel. *Op.*

Frank T. Shutt und A. T. Clarron. Analyse des Wassers vom Großen oder Illecilliwaet-Gletscher[1]). — Verfasser haben die Wässer dieses Gletschers, die, wie alle Gletscherwässer, sehr trübe sind, untersucht und teilen die gewonnenen Analysenresultate mit. *Op.*

Viktor Ludwig. Ein Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes gasreicher Mineralwässer[2]). — Ein cylindrisches Gefäß von 16 cm Länge und 4 cm Weite verjüngt sich an beiden Enden. An den Verjüngungsstellen sitzen Glashähne. Während das eine Ende mit einer Glaskappe geschlossen werden kann, sitzt auf dem anderen Ende ein Kalirohr von 12 cm Länge. Das zu untersuchende, gut gekühlte Mineralwasser wird bei bestimmter Temperatur in das beschriebene, ebenfalls gekühlte Pyknometer gefüllt, dessen Gewicht leer und mit Wasser von gleicher Temperatur gefüllt vorher bestimmt wurde. *Op.*

F. Garrigou. Vorläufige Versuche zur Erkennung der Anwesenheit seltener Metalle verschiedener Gruppen in den Mineralwässern[3]). — Viele Mineralwässer enthalten Metalle der Kupfer- oder Zinngruppe. Zum Nachweise werden 2 Liter Wasser eingedampft und der Rückstand im Reagenzrohre getrocknet. Etwaige an den kälteren Gefäßwandungen verdichtete flüchtige Bestandteile werden unter dem Mikroskope geprüft. Der trockene Rückstand wird mit Salzsäure zur Trockne erhitzt und nach dem Ansäuern mit H_2S versetzt. Es tritt fast stets eine Schwärzung auf. Sollte dieselbe ausbleiben, so wird mit Ammoniak und Schwefelammonium weiter gearbeitet. Auch die Flammenfärbungen des ursprünglichen Eindampfrückstandes müssen untersucht werden. *Hz.*

Bericht der Deutschen Tiefsee-Expedition. Zur chemischen Untersuchung des Meerwassers[4]). — Die Menge des im Meerwasser absorbierten Sauerstoffs wurde in der Weise bestimmt, daß zu einem gemessenen Wasserquantum eine alkalische jodkaliumhaltige Manganchlorürlösung unter Ausschluß der atmosphärischen Luft zugefügt wurde. Das Manganoxydul nimmt den gelösten Sauerstoff auf und scheidet beim Ansäuern mit Salz-

[1]) Chem. News 79, 159. — [2]) Österr. Chemikerzeit. 2, 65—66. — [3]) Compt. rend. 129, 1587—1588. — [4]) Chemikerzeit. 23, 315.

säure aus dem Jodkalium eine dem vorhandenen Sauerstoff äquivalente Menge Jod ab, das durch Titration mit Natriumthiosulfat und Stärke als Indikator gemessen wird. Die Menge der ganz gebundenen Kohlensäure wurde in der Weise bestimmt, daß zu einem gemessenen Volumen 100 ccm $^1/_{50}$-Normalsalzsäure im Überschuß zugegeben wurde. Durch Erwärmen wurde alle Kohlensäure vertrieben und nach dem Erkalten eine Lösung von Jodkalium und jodsaurem Kalium zugesetzt. Nach der Gleichung $6\,HCl + 5\,KJ + KJO_3 = 6\,KCl + 3\,H_2O + 6\,J$ wird eine dem Salzsäureüberschuß entsprechende Menge Jod frei, die durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt wurde. *Op.*

Chas. T. Tyrer. Wasserstoffsuperoxyd [1]). — Verfasser hat Wasserstoffsuperoxydlösungen verschiedener Konzentration unter verschiedenen Bedingungen (in verschiedenen Flaschensorten) unter Zusatz verschiedener Substanzen als Konservierungsmittel längere Zeit aufbewahrt und die Gehaltsabnahme bestimmt. Er empfiehlt als Konservierungsmittel für medizinische Zwecke Phosphorsäure. *Op.*

Edgar S. Barralet. Eine empfindliche Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd [2]). — Wasserstoffsuperoxyd verwandelt den blaßblauen Niederschlag von Ferrocyankalium mit Eisenoxydulsalzen in Berliner Blau. Diese Reaktion ist so empfindlich, daß durch sie Wasserstoffsuperoxyd in einer Verdünnung von 1 zu 165000 Tln. Wasser noch nachgewiesen werden kann. *Op.*

Carl E. Smith. Vergleich der Genauigkeit von titrimetrischen und gasometrischen Methoden zur Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart verschiedener Konservierungsmittel [3]). — Vergl. JB. f. 1898, S. 371. *Op.*

Halogene.

M. Berthelot. Über einige Beziehungen zwischen Licht- und chemischer Energie und über die Umsetzungen zwischen Sauerstoff und den Halogenen [4]). — Vergl. JB. f. 1898, S. 137. *Hz.*

S. Tanatar. Das Verhalten der Halogensauerstoffsäuren dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber [5]). — Halogene, Ozon und Sauerstoffverbindungen, die lose gebundenen Sauerstoff enthalten, werden durch Wasserstoffsuperoxyd reduziert. Als Erklärung

---

[1]) Pharm. J. 63, 100—101. — [2]) Chem. News 79, 136. — [3]) Daselbst 80, 184—195, 204—206. — [4]) Ann. chim. phys. 17, 320—324. — [5]) Ber. 32, 1013—1015.

hierfür ist die Annahme vorgeschlagen worden, daß bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds sehr hohe unbeständige Oxyde entstehen, die sich dann leicht unter Sauerstoffabgabe zersetzen. Zur Prüfung dieser Auffassung wurde die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Halogensauerstoffsäuren näher untersucht. Unterchlorige Säure, ebenso wie die analogen Säuren des Broms und Jods, entwickeln stürmisch mit Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff unter gleichzeitiger Reduktion der beiden reagierenden Körper. Perchlorate und Chlorate werden nicht von Wasserstoffsuperoxyd angegriffen; man kann daher kaum annehmen, daß die bei der Oxydation der unterchlorigen Säure entstehenden hohen Oxyde sich von den Halogensäuren ableiten, sondern wird zu der Auffassung gedrängt, daß höhere Wasserstoffsuperoxyde entstehen. Überjodsäure wird durch Wasserstoffsuperoxyd in Jodsäure verwandelt, welch letztere das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Zur Erklärung dieser Zersetzung muß man die ziemlich unbefriedigende Annahme machen, daß Jodsäure zuerst teilweise in Überjodsäure übergeführt wird, und daß sich dann das Wasserstoffsuperoxyd auf Kosten der Überjodsäure unter Rückbildung von Jodsäure oxydiert. — Auf Bromsäure wirkt Wasserstoffsuperoxyd reduzierend. *Hz.*

E. Tassilly. Untersuchung einiger basischen oder ammoniakalischen Halogenverbindungen[1]. — Diese Abhandlung ist hauptsächlich eine Zusammenfassung einer Reihe früher veröffentlichten Arbeiten von demselben Verfasser[2]. Sie fällt in drei Abschnitte: 1. Basische Halogenverbindungen; 2. Ammoniakverbindungen und 3. Thermochemische Daten. Im Schluß der Arbeit gibt Verfasser eine Übersicht der gewonnenen Resultate. *Cr.*

L. Vanino und O. Hauser. Über eine neue Trennung von Chlor und Jod[3]. — Die Silberhaloide werden von alkalischen Formaldehydlösungen reduziert, und zwar steigt die Widerstandsfähigkeit der Salze rasch vom Chlorid zum Jodid. Genauere Untersuchungen lehren, daß die Verschiedenheit des Chlorids vom Bromid und des Bromids vom Jodid nicht groß genug ist, um durch Formaldehyd eine Trennung zu ermöglichen, wohl aber gelingt die Trennung von Chlor und Jod. Die chlor- und jodionenhaltige Lösung wird mit Silber gefällt und der Niederschlag mit 25 ccm einer Auflösung von 50 g Pottasche in 100 ccm Wasser und 5 ccm einer 42 proc. Formaldehydlösung bei leichter Erhitzung

[1]) Ann. chim. phys. 17, 38—125. — [2]) JB. f. 1893, S. 463; f. 1894, S. 569; f. 1895, S. 770; f. 1896, S. 70; f. 1897, S. 760. — [3]) Ber. 32, 3615—3617.

behandelt. Dadurch wird das Silberchlorid vollständig zu Silber reduziert; das Jodsilber bleibt unverändert. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure löst sich das dem Chlor entsprechende Silber auf und kann im Filtrat quantitativ bestimmt werden, während das Jodsilber auf dem Filter zur direkten Wägung zurückbleibt. *Hz.*

Heinrich Specketer. Über eine quantitative elektrolytische Trennungsmethode der Halogene Chlor, Brom, Jod[1]). — Die Arbeit ist in der Hauptsache bereits referiert[2]). — Die Methode ist am besten zur Trennung von Jod und Chlor und Jod und Brom anwendbar; dagegen liefert sie ungenügende Resultate bei der Trennung von viel Chlor neben wenig Brom. Doch läßt sich die Methode dann noch folgendermaßen verbessern: Man elektrolysiert bei einer Spannung von 0,35 Volt so lange, bis alles Bromid in Bromsilber übergeführt ist. Dann wird die Anode in das Glas abgespritzt und als Kathode in einer Lösung von Schwefelsäure bis zum Metall reduziert. Die Lösung wird dann weiter unter den früheren Bedingungen elektrolysiert. — Bei der Abscheidung der Halogene folgt das Brom dem Faradayschen Gesetze, während das Jod infolge von Lokalströmen Abweichungen zeigt. *Hz.*

H. Baubigny. Allgemeine Trennungsmethoden von Chlor, Brom und Jod im Gemisch ihrer Silbersalze[3]). — In einer früheren Arbeit[4]) war angegeben worden, daß zur Trennung die feuchten Silberhaloide mit Chromsäuregemisch behandelt werden sollen; die Reaktion geht aber ebenso quantitativ vor sich, wenn der Niederschlag vorher auf 170 bis 190° erhitzt worden ist. Bei der Trennung aller drei Halogene destillieren Chlor und Brom in die Vorlage, deren Inhalt alkalisch gemacht ist und mit Kupfersulfat und Kaliumpermanganat nach dem Verfahren von Baubigny und Rivals[5]) getrennt wird. — Zum Nachweis von Spuren Brom wird der noch feuchte Halogensilberniederschlag mit Salpetersäure und Permanganatkristallen behandelt. Das Jodid wird in Jodat verwandelt, während Brom frei wird, das durch Fluoresceïnpapier nachgewiesen werden kann. *Hz.*

H. Baubigny. Untersuchung über die Trennung von Spuren Brom, die sich in Chloriden vorfinden[6]). — Die von Baubigny und Rivals[7]) vorgeschlagene Methode ist nur dann brauchbar,

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 21, 273—298. — [2]) JB. f. 1898, S. 384. — [3]) Compt. rend. 128, 51—54. — [4]) Daselbst 127, 1219; JB. f. 1898, S. 385. — [5]) Compt. rend. 125, 527—607; JB. f. 1897, S. 490—491. — [6]) Compt. rend. 128, 1160—1163. — [7]) Daselbst 125, 527 u. 607; JB. f. 1897, S. 490—491.

wenn der Gehalt an Chloriden nicht allzu hoch ist. Um diese Methode auch für die Bestimmung von geringen Mengen Brom neben viel Chlor benutzen zu können, hat der Verfasser die folgende Modifikation seiner Methode ausgearbeitet. Eine nicht unbeträchtliche Menge des bromhaltigen Chlorids wird in der Kälte mit einer sehr konzentrierten Kupfervitriollösung und mit etwa einem Zehntel des angewandten Gewichtes Kaliumpermanganat behandelt. Dabei wird das gesamte Brom und ein wenig Chlor frei, das in eine alkalische Vorlage destilliert, deren Inhalt dann dem Verfahren von Baubigny und Revals (l. c.) unterworfen wird. *Hz.*

H. Baubigny. Trennung und Bestimmung von Spuren Chlor in Gegenwart eines großen Überschusses Brom [1]. — Zur Zersetzung des chlorhaltigen Bromids wird die theoretisch nötige Menge Kaliumpermanganat in Portionen zugesetzt und das freie Brom zuerst in der Kälte, dann bei 100° verjagt. Setzt man die letzten Permanganatmengen zu dem von Brom fast befreiten Rückstande, so kann man die Methode des Verfassers wie gewöhnlich benutzen, um das Chlor zu bestimmen. *Hz.*

Rich. Jos. Meyer. Über die Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in Halogensalzen [2]. — Gegen eine früher von Friedheim und Meyer [3] vorgeschlagene Methode zur Trennung der Halogene haben Gooch und Browning [4] den Vorwurf erhoben, daß sie eine unnötige Komplikation eines von letzteren angegebenen Verfahrens sei. Demgegenüber wird darauf hingewiesen, daß die Veränderungen, die Friedheim und Meyer an den Angaben von Gooch und Browning vorgenommen haben, nötig waren, um sehr kleine Jodmengen schnell und genau quantitativ festzustellen. Das Verfahren ist allerdings nur dann anwendbar, wenn ein gewisser Maximalgehalt Jod nicht überschritten ist. *Hz.*

J. Bougault. Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in Gemischen [5]. — Die Methode beruht auf den folgenden drei Operationen: 1. Fällung der drei Halogene durch Silbernitrat und Wägen des Niederschlages. 2. Verwandlung des Niederschlages in Silberchlorid und Wägen desselben. 3. Bestimmung des Jods entweder durch Fällung mit Palladiumjodür oder Freimachen desselben durch Oxydationsmittel und Aufsaugen in Schwefelkohlen-

---

[1]) Compt. rend. 128, 1326—1329. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 21, 79—83. — [3]) Daselbst 1, 407; JB. f. 1892, S. 2497. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 178; JB. f. 1893, S. 2055. — [5]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 18—20.

stoff. Sind nur zwei Halogene anwesend, so genügen zwei Operationen. Aus den drei Bestimmungen folgen die Mengen der Halogene nach den bekannten Ansätzen der indirekten Analyse. *Hz.*

Dioscoride Vitali. Über einige Reaktionen zur Unterscheidung von Chloraten, Bromaten und Jodaten und über ein neues Verfahren, die einen in Gegenwart der anderen zu erkennen[1]. — Mangansulfat gibt mit Kaliumbromat und Schwefelsäure eine violette Färbung, die aber nicht, wie Verfasser ursprünglich annahm, von Bildung von Übermangansäure herrührt, sondern von Manganisulfat. Da letzteres beim Kochen der Lösung in Manganihydroxyd, welches ausfällt, und Schwefelsäure hydrolysiert wird, kann man die Reaktion zur quantitativen Manganabscheidung benützen. Ähnlich wie Bromat wirkt Bleisuperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salpetersäure auf Manganosulfat, wobei ebenfalls Manganisulfat entsteht. — Hydroxylamin, Phenylhydrazin, phosphorige und unterphosphorige Säure reduzieren Jodsäure schon in der Kälte, Bromsäure nur in der Hitze, Chlorsäure gar nicht. Bromate und Jodate trennt Verfasser qualitativ von Chloraten durch Fällung der ersteren mit Silbernitrat ohne Anwendung eines Überschusses, Auswaschen des Niederschlages, Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Filtration vom Schwefelsilber, Prüfung mit Nitrit auf Jod, Ausschütteln des Jods und Prüfung mit Chlorwasser auf Brom. *Bdl.*

Henri Moissan. Herstellung des Fluors durch Elektrolyse in einem kupfernen Apparate[2]. — Anstatt des früher benutzten Apparates aus Platin kann mit Vorteil ein ebensolcher aus Kupfer gewählt werden. Derselbe wird in größeren Maßen hergestellt, so daß er 300 ccm faßt. Die Elektroden werden auch weiterhin aus Platin hergestellt. Die besten Ausbeuten erhält man (5 Liter pro Stunde) bei einem Strome von 50 Volt und 15 Amp. bei einer Versuchsdauer von sechs bis zehn Minuten. *Hz.*

Henri Moissan. Einwirkung von Flußsäure und Fluor auf Glas[3]. — In der Literatur existiert die Angabe, daß ganz reine und trockene Fluorwasserstoffsäure auf Glas nicht einwirkt; diese Angabe ist unrichtig und rührt daher, daß zum Trocknen der Flußsäure Phosphorsäureanhydrid gewählt wurde, das mit Fluorwasserstoffsäure PFl_3O bildet. — Fluor in ganz reinem und trockenem Zustande greift dagegen Glas nicht an. Glasgefäße,

---

[1] Boll. chim. farm. 37, 545; 38, 201. — [2] Compt. rend. 128, 1543—1545. — [3] Daselbst 129, 799—804.

mit ganz reinem Fluor angefüllt, konnten sogar während zwei Stunden auf 100° erhitzt werden, ohne einen Angriff zu erleiden. Natürlich können diese Versuche nur in absolut reinen und trockenen Gefäßen ausgeführt werden, da die kleinste Spur Feuchtigkeit oder organische Substanz Fluorwasserstoff bildet. Fluor kann über Quecksilber aufbewahrt werden, wenn man das Gefäß ruhig hält; das entstehende Quecksilberfluorid bildet nämlich eine schützende Haut, durch welche eine weitere Absorption des Gases verhindert wird; wird aber das Gefäß geschüttelt, so wird das Fluor leicht vollständig von dem Quecksilber aufgenommen. *Hz.*

A. J. Ferreira da Silva und Alberto d'Aguiar. Das Fluor in den Mineralwässern von Portugal und Spanien[1]). — Schon aus früheren Beobachtungen ging der außerordentlich hohe Fluorgehalt der spanischen und portugiesischen Fluorwässer hervor. Erneute Bestimmungen ergaben, auf NaF berechnet:

für die beiden portugies. Quellen		für die spanischen	
Gerez	0,022889 g	Lugo	0,0242 g
Vidago	0,000942 g	Guitiriz	0,0234 g

im Liter. *Mr.*

F. Parmentier. Über das in gewissen Mineralwässern vermutete Fluor[2]). — Es wird immer angegeben, daß viele Mineralwasser, z. B. die von Mont-Dore und Saint-Honoré-les Bains fluorhaltig sind. Diese Ansicht rührt daher, daß Trinkgläser durch langen Gebrauch mit diesen Mineralwässern undurchsichtig und fleckig werden und ein Aussehen erhalten, als ob sie mit Flußsäure behandelt wären. Diese Flecken sind aber nur fest ansitzende Massen von Kieselsäure, die nicht durch Fluoride hervorgerufen sind. Die vom Verfasser untersuchten Mineralwasser enthielten kein Fluor. *Hz.*

Charles Lepierre. Über Fluor in Mineralwässern[3]). — Gegenüber Parmentier betont der Verfasser, daß in vielen Mineralwässern Fluor vorhanden ist, freilich meist in so geringen Mengen, daß es nicht quantitativ bestimmbar ist. Doch gibt es auch einige stark fluorhaltige Mineralwässer, so z. B. in Gerez (Nord-Portugal), wo der Liter ungefähr 10 bis 12 mg Fluor enthält. Als Methoden zum Nachweis des Fluors empfiehlt der Verfasser 1. die Ätzung von Glas unter Berücksichtigung der Angaben von Fresenius und Nicklès, 2. bei Gegenwart von viel Silicium

[1]) Bull. soc. chim. 21, 887—890. — [2]) Compt. rend. 128, 1100—1101. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 863—864; Compt. rend. 128, 1289—1291.

die Bildung von Siliciumtetrafluorid und seine Zersetzung durch Wasser, 3. die Angaben von Lannes und Carnot und 4. die mikrochemische Reaktion von Boricky, die auf der Bildung von Natriumkieselfluoridkristallen beruht. *Hz.*

Parmentier. Über fluorhaltige Mineralwässer[1]. — Lepierre[2] hat die Meinung ausgesprochen, daß der Verfasser das Vorkommen von Fluor in Mineralwässern nach seiner[2] vorigen Arbeit für eine sehr große Seltenheit ansieht. Der Verfasser verwahrt sich gegen diese Auslegung seiner Angaben, in denen nur von den Analysenresultaten der Quelle von Mont-Dore und Saint-Honoré-les Bains die Rede sei. *Hz.*

Herbert B. Baldwin. Die Giftwirkung von Natriumfluorid[3]. — Der Verfasser wurde zu der vorliegenden Arbeit durch Vergiftungsfälle angeregt, die infolge einer Verwechslung des Natriumfluorids mit Backpulver erfolgten. Die Vergiftung äußerte sich in Übelkeit, Diarrhöe, Erbrechen und Speichelfluß und führte sogar in einem Falle zum Tode. Als Nachweis des Fluors wird empfohlen, dasselbe als Calciumfluorid niederzuschlagen und den Urin zu untersuchen, in dem etwas Eiweiß und viel Fluor enthalten sind. Die Arbeit enthält auch eine Literaturzusammenstellung über die Giftwirkung der Fluorverbindungen. *Hz.*

R. F. Weinland und J. Alfa. Über fluorierte Phosphate, Sulfate, Selenate, Tellurate und Dithionate[4]. — Weinland hat in Gemeinschaft mit Lauenstein[5] gezeigt, daß in den Alkalijodaten 1 At. Sauerstoff durch 2 At. Fluor ersetzbar ist. Es wird nun weiter gezeigt, daß das Fluor auch imstande ist, an Stelle von Hydroxyl zu treten. Es wurden so fluorierte Phosphate, Sulfate, Selenate, Tellurate und Dithionate erhalten. Monokaliumfluorphosphat, $P(OH)_3(OK).Fl$, wird durch Auflösen von 1 Mol. Trikaliumphosphat und 1 Mol. Kaliumhydroxyd in soviel 40 proz. Fluorwasserstoffsäure, daß sich beim Erkalten nicht gleich Salz ausscheidet, erhalten. Man konzentriert bei mäßiger Wärme und erhält etwa 10 Proz. Ausbeute, auf das angewandte Phosphat berechnet. Auch durch Eintragen von P_2O_5 in eine Lösung von Kaliumfluorid in Fluorwasserstoffsäure obiger Konzentration bei starker Abkühlung und schließlicher Eindampfung in mit Wachs ausgekleidetem Exsiccator über Ätzkalk entsteht das Salz. Das Salz läßt sich aus 40 proz. Fluorwasserstoffsäure umkristallisieren. Man erhält

[1] Compt. rend. 128, 1409—1410. — [2] Siehe die vorigen Referate. — [3] Amer. Chem. Soc. J. 21, 517—521. — [4] Zeitschr. anorg. Chem. 21, 43—69. — [5] Dieser JB., S. 413.

so monokline, farblose, durchsichtige Tafeln, die Glas auch an trockener Luft allmählich angreifen. Beim Erhitzen entweichen Wasser und Fluorwasserstoff und es hinterbleibt Kaliummetaphosphat. In Wasser löst es sich unter Abspaltung von Fluorwasserstoff und kann aus dieser Lösung nicht wieder erhalten werden. Mit Schwefelsäure entwickelt sich Fluorwasserstoff. Die Molybdatreaktion wird in der wässerigen Lösung durch die Fluorwasserstoffsäure stark beeinträchtigt. Das Monorubidiummonofluorphosphat, $P(OH)_3(ORb)Fl$, wurde in etwas größerer Ausbeute erhalten und ist, wie auch das dargestellte Monocäsiumfluorphosphat, dem Kaliumsalz durchaus ähnlich. Natrium, Ammonium, Silber, sowie eine Reihe zwei- und dreiwertiger Metalle gaben keine fluorierte Phosphate. Ein fluorreicheres Salz durch Anwendung von 70 proz. Fluorwasserstoffsäure zu erhalten, gelang nicht. Durch Auflösen und vorsichtiges Konzentrieren von Kaliumdisulfat in 40 proz. Fluorwasserstoffsäure wurden farblose, durchsichtige, monoklin sphenoidische Prismen des *Trikaliumdifluorsulfates*, $S_2O_7Fl_2K_3H . H_2O$, erhalten. Das Verhalten ist durchaus ähnlich wie bei den Fluorphosphaten. Analog sind das *Trirubidium*- und das *Tricäsiumsalz*, $S_2O_7Fl_2Rb_3H . H_2O$ bezw. $S_2O_7Fl_2Cs_3H . H_2O$. Das in der Formel geschriebene H_2O soll nicht als Kristallwasser angesehen werden, sondern als Konstitutionswasser, wie Verfasser noch näher an komplizierten Formelbildern veranschaulichen. Fluorierte Natrium- und Ammoniumsulfate konnten nicht erhalten werden. Die Fluorselenate sind im allgemeinen schwieriger zu erhalten. Die besten Kristalle vom Kaliumfluorselenat, $Se_2O_7Fl_2K_3H . H_2O$ erhält man nach der Impfmethode. Die Kristalle sind dem entsprechenden Sulfat sehr ähnlich, verwittern an der Luft unter Abgabe von H_2O und HFl. Trirubidiumdifluorselenat, $Se_2O_7Fl_2Rb_3HH_2O$, ist dem Sulfat analog. Bemerkenswert ist die Bildung eines *Ammoniummonofluorselenates*, $SeO_3(OH)Fl(NH_4)_2$. Es bildet flache, wahrscheinlich rhombische Prismen. Ein Cäsiumsalz der Fluorselensäure wurde nicht erhalten. Durch Lösen von mit Kalium neutralisierter Tellursäure in 40 proz. Fluorwasserstoffsäure und Eindampfen bis Sirupdicke wurden kleine oktaëdrische, wohl monokline Kristalle des *Kaliumdifluortellurates*, $TeO_3Fl_2K_2 3 N_2O$, erhalten. Sie sind an der Luft ziemlich beständig und in Wasser nicht sehr löslich. Die wässerige Lösung reagiert im Gegensatz zu den Lösungen der vorbeschriebenen Salze nur schwach sauer. Abweichend ist auch das Verhalten beim Erhitzen, indem zuerst Wasser und wenig Fluorwasserstoff und dann Sauerstoff entweichen, der Rückstand enthält TeO_2 und KFl. Das Salz ist

auch nicht aus Fluorwasserstoff umzukristallisieren. Es wurde auch ein entsprechendes *Rubidiumdifluortellurat* erhalten. Das *Kaliumdifluordithionat*, $K_2S_2O_5(OH)_2Fl_2 . 3H_2O$, ist sehr unbeständig und bildet trikline (?) tafelige, oder spießige Kristalle. Ganz ähnlich ist das *Rubidiumsalz*. Von der Fluordithionsäure wurde auch ein Cäsiumsalz, $Cs_2S_2O_5(OH)Fl . H_2O$ in kleinen Prismen erhalten, die etwas beständiger sind. *Mr.*

Walther Hempel und W. Scheffler. Über eine Methode zur Bestimmung des Fluors neben Kohlensäure und den Fluorgehalt von einigen Zähnen [1]. — Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man das Fluorsilicium nebst der Kohlensäure entwickelt und in einer Bürette auffängt. Das Siliciumfluorid wird durch Wasser zersetzt und absorbiert und die Kohlensäure durch Kalilauge aufgefangen und gemessen. Die zur Ausführung geeigneten Apparate werden, zum Teil unter Zuhilfenahme von Abbildungen, ausführlich geschildert. — Zur Fluorbestimmung in Zähnen müssen diese zuerst verascht werden, was im Glasrohr mit Sauerstoff leicht gelingt. Pferdezähne enthalten 0,2 bis 0,39 Proz. Fluor, Menschenzähne 0,33 und 0,52 Proz. Ein kranker Menschenzahn ergab einen niedrigeren Gehalt von 0,19 Proz. Fluor. *Hz.*

A. A. Jakowkin. Über die Hydrolyse des Chlors [2]. — Chlor erleidet unabhängig von der Lichtwirkung unter Einfluß von Wasser eine Hydrolyse in Salzsäure und unterchlorige Säure. Diese Hydrolyse ist eine umkehrbare Reaktion und wächst mit steigender Temperatur. Die besten Methoden zur Untersuchung dieser Hydrolyse sind die Verteilung des Chlors zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln, die Absorption von Chlor aus der Gasphase und die Bestimmung der Leitfähigkeit; alle drei Methoden geben übereinstimmende Resultate. Die quantitative Untersuchung der Hydrolyse steht in völliger Übereinstimmung mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie. Die Genauigkeit der Resultate wird durch thermochemische Angaben bestätigt. Der Wärmeeffekt der Chlorhydrolyse nimmt mit steigender Temperatur ab und muß zwischen 75 und 95° gleich Null sein. Die Gegenwart von Chloriden und Säuren verzögert die photochemische Zersetzung des Chlorwassers, da sie die Hydrolyse herabdrücken. *Hz.*

E. H. Sarles. Notiz über die Farbe von Chlorlösungen [3]. — Leitet man — am besten bei —15° — Chlor in Äthylalkohol, so erhält man eine untere gelbe und eine obere grasgrüne Schicht.

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **20**, 1—11. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **29**, 613—657. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **21**, 1038.

Diese grüne Schicht wirkt stark bleichend und verliert ihre charakteristische Farbe beim Durchleiten von Kohlendioxyd oder mehrstündigem Stehen an der Luft. Bei der fraktionierten Destillation der grünen Schicht zeigt sich die grüne Farbe — wenn auch viel schwächer — nur in einer unter 94° siedenden Fraktion. Das deutet darauf hin, daß die grüne Lösung entweder sehr flüchtig oder sehr leicht zersetzlich ist. Nach mehrfachem Fraktionieren ist die grüne Farbe ganz verschwunden. *Hz.*

K. Herxheimer. Über Chlorakne [1]). — Unter diesem Namen wird eine schwere Erkrankung beschrieben, welche Arbeiter sich zuzogen, die lange in Räumen arbeiteten, in denen auf elektrolytischem Wege Chlor gewonnen wurde. Die Erkrankung rührt vielleicht auch von den in Höhe von 0,5 bis 0,8 Vol.-Proz. dem Chlor beigemengten Oxyden her. Als Symptome werden beschrieben ein durch zahllose eitrige Knoten gebildeter Ausschlag auf dem ganzen Körper, Husten, Auswurf, Schlaflosigkeit, Appetitlosigkeit und Schwindelanfälle. Eine Heilung ist noch nicht zu beobachten. *Hz.*

Raymond W. Tunnell u. Edgar F. Smith. Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Sulfate, Selenate, Tellurate und Phosphate [2]). — Selenate und Tellurate können aus ihren Salzen durch Chlorwasserstoffgas verdrängt werden. Diese Eigenschaft kann aber nicht zu einer analytischen Trennung der Selenate und Tellurate von den Sulfaten dienen, da auch die letzteren durch HCl etwas angegriffen werden. Phosphate werden dagegen niemals durch Chlorwasserstoffgas zersetzt, so daß Phosphate von Selenaten und Telluraten in dieser Weise wohl getrennt werden können. *Hz.*

Armand Gautier. Maximalgehalt der Chloride in der Seeluft [3]). — In der Nähe von Rochedouvres, 50 bis 60 km von der Küste entfernt, wurden bei dem Wehen einer starken Brise vom Ozean her 341 Liter Luft bei 15° durch Glaswolle filtriert und der Rückstand bestimmt. Der Kubikmeter Seeluft enthielt als Maximum 0,022 g Chlornatrium. *Hz.*

John Conroy. Über die Brechungsquotienten und Dichten von normalen und halbnormalen wässerigen Lösungen von Chlorwasserstoff und Alkalichloriden [4]). — Bei Anwendung möglichst reiner Substanzen und mittels sehr genauer Apparate ergaben sich folgende Werte bei 18°:

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 310—311. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 929—932. — [3]) Compt. rend. 21, 715—716; Bull. soc. chim. 21, 391—392. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 64, 308—318.

	Normallösung		Halbnormallösung	
	Brechungs-quotient	Dichte	Brechungs-quotient	Dichte
Chlorwasserstoff	1,341 438	1,016 31	1,337 366	1,007 54
Lithiumchlorid	1,341 955	1,022 80	1,337 608	1,010 89
Natriumchlorid	1,343 113	1,039 40	1,338 201	1,019 23
Kaliumchlorid	1,342 955	1,045 05	1,338 155	1,022 14
Rubidiumchlorid	1,343 882	1,086 16	1,338 593	1,042 64

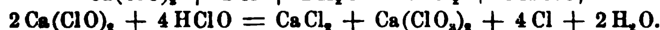
Diese Tabelle zeigt, daß sowohl die Brechungsquotienten als auch die Dichtigkeiten mit dem Molekulargewicht anwachsen, mit alleiniger Ausnahme der Brechungsquotienten von Kaliumchloridlösungen, die etwas kleiner als die von Kochsalzlösungen sind. *Hz.*

Giuseppe Siringo. Über die Bestimmung der Salzsäure im Magensaft [1]). — Zur Bestimmung der Salzsäure wird das Natriumsalz des Nitrohydroxylamins empfohlen, das nach folgender Gleichung zerlegt wird: $Na_2N_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + 2NO$. Das Stickoxyd kann aufgefangen und unter Anbringung aller bei Gasen nötigen Korrekturen zur Berechnung der entsprechenden Salzsäuremenge dienen. Die schwachen organischen Säuren oder sauren Salze des Mageninhaltes zeigen solche Reaktion nicht. *Hz.*

F. Förster und F. Jorre. Zur Kenntnis der Beziehungen der unterchlorigsauren Salze zu den chlorsauren Salzen [2]). — Schon Gay-Lussac und nach ihm Lunge und Landolt haben nachgewiesen, daß beim Einleiten von Chlor in Laugen ganz unabhängig von Temperatur und Konzentration stets so lange Hypochlorit entsteht, bis das Chlor der Lauge höchstens äquivalent ist. Leitet man aber einen Überschuß von Chlor in die Lauge ein, so geht die Chloratbildung sehr lebhaft vor sich. Die Chloratbildung aus dem Chlorit wird nach Lunge und Landolt folgendermaßen formuliert:



$$Ca(ClO)_2 + 4Cl + 2H_2O = CaCl_2 + 4HClO,$$



$$2Ca(ClO)_2 + 4HClO = CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 4Cl + 2H_2O.$$

Die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch die Versuche der Verfasser bestätigt. Die Umwandlung der Hypochlorite in Chlorate vollzieht sich um so schneller, je höher die Versuchstemperatur und die Konzentration des Hypochlorites und je größer die Menge freier und unterchloriger Säure ist. Auch über die Einwirkung

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 476—479. — [2]) J. pr. Chem. 59, 53—101.

von Chlor auf die wässerigen Lösungen von Alkalisalzen und auf schwer lösliche Oxyde sowie deren Hypochlorite werden genaue Versuchsdaten angegeben, wegen derer bei der Ausführlichkeit der Abhandlung auf das Original verwiesen werden muß. *Hz.*

Julius Thomson. Zersetzbarkeit der Alkali enthaltenden Lösungen der unterchlorigen Säure[1]). — Im Anschluß an die Arbeit von Förster u. Jorre[2]) erinnert der Verfasser an eine Versuchsreihe aus seinen thermochemischen Untersuchungen II, S. 123: Eine wässerige Lösung von unterchloriger Säure oder Lösungen, die einen Überschuß an Natronhydrat enthalten, halten sich mehrere Tage unverändert. Dagegen zersetzen sich Lösungen mit einem Überschuß an Säure so schnell, daß man die Zersetzung von Stunde zu Stunde durch Titration verfolgen kann. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit der anfangs erwähnten Mitteilung. *Hz.*

Hugo Ditz und Heinrich Knöpfelmacher. Jodometrische Methode zur Untersuchung von Chlorat-Hypochloritgemischen[3]). — Chlorat kann bestimmt werden, indem es in einem geeigneten Gefäße mit einem Bromid und Salzsäure während einer Stunde zusammengehalten wird: $KClO_3 + 6\,HCl + 6\,KBr = 6\,Br + 7\,KCl + 3\,H_2O$. Das geeignete Gefäß ist eine — durch Abbildung erläuterte — Flasche, die, durch Glasstöpselung verbunden, einen Tropftrichter und ein Absorptionsgefäß besitzt, in dem sich 10 ccm 5 proz. Jodkaliumlösung befinden. Nach einer Stunde wird durch den Tropftrichter Wasser gefüllt, das die Luft des Gefäßes samt der Salzsäure und dem freigemachten Brom verdrängt, die ihren Weg durch das Absorptionsgefäß nehmen müssen. Dabei scheidet das Brom eine entsprechende Menge Jod ab, das titriert werden kann. Dasselbe Verfahren ist auch anwendbar, um das Chlorat neben Hypochlorit quantitativ zu bestimmen, wobei im letzteren Falle das für sich bestimmte Hypochlorit in Abzug gebracht wird. *Hz.*

H. Kossuth. Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen mittels Elektrolyse. [D. R.-P. Nr. 103644][4]). — Die seitherigen Vorschläge, Brom als solches aus Laugen, welche Bromsalze gelöst enthalten, auf elektrolytischem Wege zu gewinnen, gehen sämtlich von der Voraussetzung aus, daß dies nur so möglich ist, daß man die Anodenlauge von der Kathodenlauge mittels eines

---

[1]) J. pr. Chem. 59, 244—246. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1195—1198 u. 1215—1220. — [4]) Patentbl. 20, 500.

Diaphragmas oder einer sonstigen Vorrichtung trennt. Man glaubt dadurch vermeiden zu müssen, daß sich das an der Anode frei gewordene Halogen mit dem an der Kathode entstehenden Hydroxyd vermischt und zu Halogensauerstoffsalzen zersetzt. Im Gegensatze hierzu hat sich gezeigt, daß bei der elektrolytischen Abscheidung von Brom aus solchen Laugen, welche wie die aus dem Betriebe der Chlorkaliumfabriken (Staßfurt) sich ergebenden zusammengesetzt sind, d. h., welche neben überwiegenden Mengen Chloriden (besonders Chlormagnesium) nur geringe Mengen Bromide (als Brommagnesium) enthalten, die Anwendung der mit sehr großen Nachteilen verbundenen Diaphragmen überflüssig ist. Elektrolysiert man die Endlaugen ohne jede Vorrichtung zur Trennung der Kathodenlauge von der Anodenlauge, wobei man vielmehr durch zweckmäßige Zirkulation letztere beiden sich vermischen lassen kann, so ist die Elektrolyse leicht so zu leiten, daß alles Brom frei wird und auch in solchem Zustande verbleibt, ohne sich zu Bromsauerstoffsalzen umzusetzen. Nur bei zu langer Einwirkung des elektrischen Stromes, wobei außer den Bromiden auch die Chloride zerlegt werden, entstehen Halogensauerstoffverbindungen. Der Grund, weshalb das Brom sich nicht umsetzt, ist der, daß als Base Magnesiumhydroxyd gebildet wird, welches an und für sich eine schwache Base, in der Lauge fast unlöslich ist, und, leichter als die Lauge, deren spez. Gew. 1,34 beträgt, auf letzterer sich als Schaum sammelt. Die Zersetzung der Laugen kann demnach in ähnlichen Apparaten erfolgen, wie sie seither zur Darstellung von Bleichflüssigkeiten in Anwendung sind. Der an der Kathode auftretende Wasserstoff entweicht aus dem offenen Zersetzungsapparat ins Freie. Das freigemachte Chlor setzt sich zum größten Teil mit dem in der Lauge noch nicht zersetzten Brommagnesium unter Freiwerden von Brom zu Chlormagnesium um. Das freigemachte Brom bleibt in der Lauge gelöst und wird in einem besonderen Destillationsapparat durch Destillation gewonnen. *Op.*

Salzbergwerk Neu-Staßfurt. Verfahren zur Gewinnung von Brom. [D. R.-P. Nr. 105822][1]). — Bei den bisherigen Verfahren zur Darstellung von Brom aus dem chlor- und brommagnesiumhaltigen Laugen der Chlorkaliumfabriken behandelt man die Laugen entweder direkt mit Braunstein und Schwefel- oder Salzsäure, oder man stellt in gleicher Weise das Chlor dar und läßt dies in Türmen, die mit Tonkugeln und dergl. ausgesetzt sind

[1]) Patentbl. 20, 958.

auf die Laugen wirken. In neuerer Zeit gewinnt man auch Brom auf elektrolytischem Wege. Es ist aber bisher nicht gelungen, technisch chlorfreies Brom — mit einigen Hundertstel Prozent Chlor — direkt herzustellen, obwohl in der Lauge noch Brom zurückbleibt. Außerdem wird nach dem ersten Verfahren durch den Braunstein und die Säure, bei dem letzten durch die ausgeschiedene Magnesia die Lauge verunreinigt und ist somit zu verschiedenen Zwecken, z. B. zur Darstellung von Chlormagnesium, direkt nicht verwendbar. Nach dem vorliegenden Verfahren ist es nicht nur möglich, ohne die Lauge irgendwie zu verunreinigen, direkt technisch chlorfreies Brom zu gewinnen, sondern es werden auch die Apparate und die Arbeiten bei der Bromfabrikation vereinfacht und verbilligt. Nach dem neuen Verfahren macht man das Brom durch eine abzumessende und somit genau zu regulierende Menge flüssigen Chlors frei. Durch die Anwendung des Chlors in flüssiger Form läßt sich jeder Überschuß an Chlor vermeiden, so daß man ein chlorfreies Brom aus der Lauge abtreiben bezw. gewinnen kann. In gleicher Weise kann das Verfahren auch zur Darstellung von Jod aus den Laugen der Salpeterfabriken u. s. w. verwendet werden. *Op.*

L. W. Winkler. Löslichkeit des Broms in Wasser[1]. — Durch Schütteln von flüssigem Brom mit Wasser und nachheriger Titration des gelösten Broms ergaben sich folgende Werte:

		1 Gew.-Tl. Brom löst sich in		
Temperatur bei	0,00°	24,00	Gew.-Tl.	Wasser
„ „	10,34°	26,74	„	„
„ „	19,96°	27,94	„	„
„ „	30,17°	29,10	„	„
„ „	40,03°	29,02	„	„
„ „	49,85°	28,39	„	„

Bedeutend weniger löst sich Brom in eiskaltem Wasser bei Gegenwart von Bromhydrat.

		1 Gew.-Tl. Brom löst sich in		
Temperatur bei	0,00°	42,39	Gew.-Tl.	Wasser
„ „	5,12°	26,26	„	„

Die Löslichkeit von Bromdampf in Wasser wurde derart bestimmt, daß Bromwasser in einem damit teilweise gefüllten Gefäße längere Zeit geschüttelt wurde, wobei Bromdampf aus der Lösung entweicht. Bestimmt man dann den Bromgehalt im Gasraum und in der Lösung, so kann man den Absorptionskoeffizienten be-

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 687—689.

rechnen, d. h. wieviel Volumina Bromdampf von einem Volumen Wasser gelöst werden, wenn der Druck des Bromdampfes 760 mm ist. Die Löslichkeit des Bromdampfes ist dem Druck proportional. Die Absorptionskoeffizienten sind:

Temperatur	Absorptions-koeffizient	Temperatur	Absorptions-koeffizient
0,00	60,52	50,25	6,50
9,94	35,22	60,04	4,84
20,46	20,87	69,98	3,82
30,38	13,65	80,22	2,94
40,31	9,22		

Vergleicht man den Absorptionskoeffizienten des Bromdampfes mit der Löslichkeit des flüssigen Broms in Wasser, so ergibt sich (was thermodynamisch selbstverständlich ist. Ref.), daß sich vom flüssigen Brom nur soviel in Wasser löst, als dem Absorptionskoeffizienten des Bromdampfes und der Tension des flüssigen Broms entspricht. Flüssiges Brom als solches ist, wie Verfasser folgert, im Wasser also eigentlich unlöslich; nur sein Dampf löst sich. Diese letztere Folgerung wird auf andere analoge Fälle ausgedehnt, z. B. auf die Lösung von Jod in Wasser und die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. *Hz.*

G. Denigès. Volumetrische Bestimmung des Anilins durch Brom und des Broms durch Anilin [1]). — Ein unlängst von François [2]) veröffentlichtes Verfahren zur Bestimmung des Anilins durch Bromwasser stimmt völlig mit einer bereits vor acht Jahren vom Verfasser angegebenen Methode überein, die an wenig zugänglicher Stelle veröffentlicht, der allgemeinen Verbreitung entgangen ist. Deshalb wird das Verfahren hier nochmals geschildert. Zu 20 ccm Anilinlösung, die 4 bis 5 g im Liter enthält, werden in einer Porzellanschale 2 ccm Salzsäure und so lange tropfenweise Bromwasser gesetzt, bis eine schwache Gelbfärbung auftritt. Die Reaktion beruht darauf, daß Brom mit Anilin nach der Gleichung $6\,Br + C_6H_5NH_2 = C_6H_2Br_3NH_2 + 3\,HBr$ einen weißen Niederschlag von Tribromanilin liefert, während ein Überschuß von Brom die Lösung gelb färbt. Schließlich wird noch erwähnt, daß es auch möglich ist, Formaldehyd zur Bestimmung des Anilins zu verwenden. *Hz.*

Armand Gautier. Jod im Meer- und Süßwasser [3]). — Das Meerwasser enthält weder an der Oberfläche, noch in gewissen

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 63—66. — [2]) Daselbst 9, 521. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 566—574; Compt. rend. 128, 1069—1075.

Tiefen Jodide; dagegen enthält es Jod in organischer und organisierter Verbindung. Im Liter sind im ganzen 2,4 mg Jod vorhanden, von denen ungefähr 0,52 mg organisiert an Algen u. s. w. gebunden sind, während die Differenz in Form von löslichen organischen Verbindungen sich findet. Diese letzteren kommen wahrscheinlich aus den absterbenden Algen u. s. w. in das Meerwasser und dienen anderen Lebewesen wieder zur Nahrung. Auch im Wasser der Seine und Marne ist Jod (0,005 und 0,003 mg pro Liter) nachweisbar. *Hz.*

Armand Gautier. Prüfung des Meerwassers von verschiedenen Tiefen. Gehaltsänderungen seiner Jodverbindungen [1]. — Die gesamte Jodmenge pro Liter des Meerwassers bleibt in allen Höhen gleich. Das Wasser des Mittelmeeres erscheint etwas jodärmer (2,25 mg pro Liter) als das des Ozeans (2,4 mg). In den größten Tiefen findet sich das Jod in anorganischer Bindung vor; die Menge des anorganisch gebundenen Jods wird aber beim Aufwärtssteigen immer geringer und ist an der Oberfläche völlig verschwunden. Dagegen tritt in den höheren Schichten das Jod in organischer Bindung immer mehr hervor. *Hz.*

A. Duboin. Über die Anwesenheit von Jod in den Mineralwässern von Royat [2]. — Die Quellen von Royat enthalten Jod, wie schon 1856 von Gonod und 1857 von Lefort angegeben worden ist. Die quantitative Bestimmung des Jodgehaltes in der Eugenienquelle ergab 0,04 mg Jod auf den Liter. Das Jod ist in organischen Verbindungen enthalten. *Hz.*

Armand Gautier. Untersuchung über das Jod in der Luft [3]. — Die im Detail genau ausgeführte Untersuchung ergibt, daß die Pariser Luft weniger als $^1/_{500}$ mg freies Jod oder jodhaltiges Gas in etwa 4000 Litern enthält. Ebenso findet es sich in dieser Form gar nicht oder nicht nachweisbar in Wald-, Berg- oder Seeluft vor. Dasselbe gilt von Jod, welches sich als lösliches Salz in der Form von Jodiden, Jodaten u. s. w. im Staub suspendiert vorfinden könnte. Dagegen findet man eine geringe Menge Jod in einer wasserunlöslichen Form, welches erst nachweisbar wird, wenn man das Filter, durch das die Luft geleitet worden ist, mit Kali schmilzt. Es muß also in komplizierten Verbindungen vorliegen, wie sie sich in Algen, Moosen u. s. w. finden. 100 Liter Luft (bei 0° und 760 mm) enthalten in Paris 0,0013 mg, an der

[1] Compt. rend. **129**, 9—15; Bull. soc. chim. [3] **21**, 758—764. — [2] Compt. rend. **128**, 1469—1470. — [3] Bull. soc. chim. [3] **21**, 456—463; Compt. rend. **128**, 643—649.

See 0,0167 mg Jod. Das Jod der Luft ist wahrscheinlich maritimen Ursprungs. *Hz.*

F. Garrigou. Abwesenheit von Jod in freier Form oder als jodhaltiges Gas in der Atmosphäre der Gegend von Toulouse[1]). — Schon vor 30 Jahren hat der Verfasser Versuche bei Toulouse angestellt, welche die Angaben von Gautier bestätigen, daß Jod in der Luft weder frei noch als jodhaltiges Gas vorkommt. *Hz.*

Armand Gautier. Jod in Lavagasen[2]). — Die Anwesenheit von Jodwasserstoff bei Vulkanen stimmt mit der Beobachtung von Jod in den Lavagasen überein. In den eruptiven Gesteinen, besonders den Graniten, ist stets Jod nachweisbar. *Hz.*

Armand Gautier. Anwesenheit von Jod in beträchtlichen Mengen in allen chlorophyllhaltigen Pflanzen aus der Klasse der Algen und in den Schwefelbakterien[3]). — Jod ist in dem Protoplasma chlorophyllführender Algen immer vorhanden, und zwar sind die Meerwasseralgen jodreicher (60 mg Jod in 100 Tln.) als die Südwasseralgen (0,25 bis 2,4 mg Jod). Die chlorophyllfreien, bakterienhaltigen Algen der Schwefelwässer stehen mit ihrem Jodgehalte (36 mg) in der Mitte. Die mikroskopischen Algen erscheinen besonders jodreich. Chlorophyllfreie Algen und Pilze enthalten verschiedene, oft nur sehr geringe Mengen Jod. Jod scheint ein Bestandteil entweder des Chlorophyllpigments oder des Reserveprotoplasmas dieser Algen zu sein. Das gilt aber nicht von den geringen Jodmengen in den Pilzen oder den höheren Pflanzen, wie dem Tabak. *Hz.*

P. Bourcet. Über die Absorption des Jods durch die Pflanzen[4]). — Wenn verschiedene Pflanzenarten auf demselben Boden kultiviert werden, nehmen sie verschiedene Jodmengen auf. Zum Beispiel enthalten die Liliaceen mehr Jod als die Solaneen, die auf dem gleichen Boden gewachsen sind. Innerhalb derselben Gattung besitzen die verschiedenen Arten auch noch ein verschiedenes Aufnahmevermögen; so zeigen die verschiedenen Arten der Cruciferen einen ungleichen Jodgehalt. In einigen Pflanzen, wie z. B. der Kartoffel, ist Jod nicht einmal in Spuren nachweisbar. *Hz.*

W. Autenrieth. Über das Vorkommen von Jod im Cuprit und Malachit[5]). — In Cupriten und Malachiten aus Neu-Südwales konnte stets Jod nachgewiesen werden, und zwar zeigte der Malachit bis 0,15 Proz. Jod, während der Cuprit einen Höchst-

[1]) Compt. rend. **128**, 884—885. — [2]) Daselbst **129**, 66—67. — [3]) Daselbst, S. 189—194. — [4]) Daselbst, S. 768—770. — [5]) Chemikerzeit. **23**, 626—627.

gehalt von 0,07 Proz. Jod aufwies. Der Cuprit enthält wahrscheinlich Kupferjodür, Cu_2J_2, der Malachit dagegen ein basisches Kupferjodid, wie aus dem Verhalten der Malachite und Cuprite gegen verdünnte Mineralsäuren hervorzugehen scheint. Zum Auffinden des Jods mit einer Genauigkeit von 0,01 Proz. wird empfohlen, 10 bis 20 g Cuprit oder 2 bis 6 g Malachit im Nickeltiegel mit reinstem Ätznatron zu schmelzen, die ausgelaugte Lösung mit Natriumnitrit, Schwefelsäure und Chloroform zu versetzen, durchzuschütteln und die Menge des in Chloroform gelösten Jods kolorimetrisch durch Vergleich mit empirisch hergestellten Lösungen von Jod in Chloroform zu bestimmen. — Chlor und Brom waren nicht nachweisbar. *Hz.*

C. Ochsenius. Über das Vorkommen von Jod im Cuprit und Malachit[1]) — Die von Autenrieth[2]) beobachtete Erscheinung, daß Cuprite und Malachite Jod, aber kein Brom und Chlor enthalten, läßt sich geologisch wohl derart erklären, daß ihren Löslichkeiten entsprechend die Chloride vorherrschend in den oberen, die Bromide in den mittleren und die Jodide in den unteren Teufen der Erzgänge auftreten. Da nämlich die Jodide der Alkalien leichter löslich sind als die Bromide und Chloride, so werden die Jodide durch die Mutterlaugen in größere Teufen geführt, während die Bromide und Chloride bereits in oberen Horizonten zur Abscheidung kommen. Durch solche Verhältnisse ist die Herkunft des Jods in den Cupriten und Malachiten von Neu-Südwales und das Fehlen der anderen Halogene am einfachsten zu deuten. *Hz.*

F. D. Chattaway und J. P. Orton. Die Gewinnung des Jods aus Rückständen[3]). — Die Rückstände (lösliche und unlösliche Jodide, Jodate und organische Verbindungen) werden auf dem Wasserbade zuerst vorsichtig, zuletzt bis zum Sieden mit Königswasser und einem Überschuß von Salzsäure erhitzt, wobei das ganze Jod in Jodmonochlorid verwandelt wird. Wenn nur lösliche Jodide oder Jodate anwesend sind, so genügt zur Zersetzung die theoretische Menge; unlösliche Jodide verlangen einen geringen, organische Rückstände einen bedeutenden Überschuß. Aus dem Chlorid kann das Jod in reinem Zustande leicht abgeschieden werden, entweder durch SO_2 oder durch Zersetzen mit Wasser; am reinsten erhält man es durch Überführung in Jodstickstoff nach Stas. *Hz.*

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 669. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 560.

J. H. Kastle. Über die Farbe von Brom- und Jodverbindungen [1]. — Die Halogene erteilen einer großen Zahl ihrer Verbindungen eine charakteristische Farbe. Das kann entweder eine additive oder eine konstitutive Eigenschaft sein. Entweder entsteht die Farbe durch den Einfluß, den ein Teil der Molekel auf die ganze ausübt, oder die Farbe entsteht durch Dissoziation einer kleinen Zahl von Molekeln, wodurch eine geringe Menge des Halogens frei wird, seine eigene Farbe äußert und diese so der ganzen Verbindung aufdrückt. Die letztere Ansicht scheint die richtigere zu sein. *Hz.*

Eugene C. Sullivan. Studien über einige Jodverbindungen [2]. — Aus der Bestimmung der Leitfähigkeit und der Verseifungsgeschwindigkeit ergibt sich, daß das *Diphenyljodoniumhydrat* den starken Basen zugehört. Weiterhin wurde das Brechungsvermögen des Jods als Ion und in einigen Verbindungen bestimmt. Das elektrische Potential des Jodbenzolchlorids ist etwas höher als das des freien Chlors. Die Gleichheit des elektrischen Potentials von Lösungen von JCl, RbClJCl und RbCl + JCl in Salzsäure deuten darauf hin, daß in allen Fällen dieselben elektrisch tätigen Bestandteile vorhanden sind. Aus Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen konnte auf die Anwesenheit komplexer Ionen geschlossen werden. *Hz.*

A. A. Noyes und L. J. Seidensticker. Die Löslichkeit von Jod in verdünnten Jodkaliumlösungen [3]. — Bereits referiert nach Zeitschr. physik. Chem. 27, 357; JB. f. 1898, S. 382. *Hz.*

Paul Bourcet. Prüfung und kolorimetrische Bestimmung von kleinen Mengen Jod in organischen Substanzen [4]. — Die zerkleinerte oder pulverisierte Substanz wird mit jodfreier KOH befeuchtet und bei 100° das Ganze getrocknet. Die fein pulverisierte trockene Masse wird hierauf mit reinem KOH in einer Nickelschale geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser ausgezogen, die Lösung nach dem Einengen mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, mit KOH wieder alkalisch gemacht und mit Alkohol (95 proz.) versetzt. Man saugt dann das Kaliumsulfat ab, wäscht mit 30 proz. Alkohol aus, dampft das Filtrat ein, fällt mit Alkohol wieder das Kaliumsulfat und wiederholt diese Operation, um letzteres zu beseitigen. Ist dies erreicht, dampft man in einer Nickelschale ein, zerstört durch Erhitzen die organischen Sub-

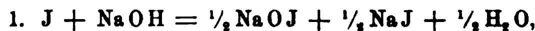
[1] Amer. Chem. J. 21, 398—413. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 28, 523—545. — [3] Amer. Chem. Soc. J. 21, 217—220. — [4] Compt. rend. 128, 1120—1122.

stanzen, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf, scheidet mit nitrosen Gasen das Jod aus, entzieht es mit CS_2 und ermittelt kolorimetrisch die Jodmenge. Dies Verfahren ermöglicht die Bestimmung geringer Mengen Jod und wurde vom Verfasser zunächst angewandt, um in einigen Fischen die Jodmenge zu bestimmen, die pro Kilo von 0,1 bis 2,4 mg schwankte. *Tr.*

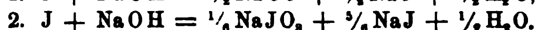
W. Carrick Anderson und Andrew Smith. Die Bestimmung von Jod durch Natriumthiosulfat bei Anwesenheit von Cyaniden[1]. — Die Anwesenheit von Blausäure stört die Bestimmung von freiem Jod durch Natriumthiosulfat. Beträgt die Cyanmenge weniger als 2 Proz. (umgewandelt in Cyankalium), so ist der Fehler gering; bei höherem Cyangehalt aber ist die Jodtitrationsmethode unbrauchbar, weil das freie Jod sich in Jodcyan verwandelt und sich der Bestimmung entzieht. *Hs.*

E. Vincent. Über einen neuen Vorgang für die titrimetrische Bestimmung des Jodkaliums[2]. — Es ist bekannt, daß sich jodsaure Salze mit Jodiden bei Gegenwart von Säure unter Freiwerden von Jod umsetzen. Diese Reaktion benutzt der Verfasser zur titrimetrischen Bestimmung von Jodkalium, indem er 1 g des zu untersuchenden Salzes auf ein Liter löst und 100 ccm dieser Lösung mit dem gleichen Volumen einer im Liter 2 g Jodsäure enthaltenden Lösung vermischt und das ausgeschiedene Jod mit einer im Liter 24,8 g Natriumthiosulfat und 2 g Natriumbicarbonat enthaltenden Lösung bestimmt. Fünf Sechstel des ausgeschiedenen Jods stammen hiernach aus dem Jodkalium: $6\,HJO_3 + 5\,KJ = 5\,KJO_3 + 3\,J_2 + 3\,H_2O$. *Ltm.*

E. Péchard. Einwirkung von Jod auf die Alkalien[3]. — Beim Mischen von Jod in Natriumjodid mit Natronlauge beobachtet man



$$1.\quad J + NaOH = {}^1/_2\,NaOJ + {}^1/_2\,NaJ + {}^1/_2\,H_2O,$$



$$2.\quad J + NaOH = {}^1/_6\,NaJO_3 + {}^5/_6\,NaJ + {}^1/_2\,H_2O.$$

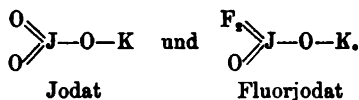
In der wässerigen Lösung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Jod, Natron, Hypojodit und Jodnatrium her. Durch die Oxydationswirkung gegen Ferrosulfatlösung gelingt die Bestimmung des freien und des im Hypojodit enthaltenen Jods. Die Gesamtmenge Jod und das freie Jod sind leicht festzustellen, so daß die den verschiedenen im Gleichgewicht befindlichen Stoffen entsprechenden Jodmengen bestimmbar sind. Die Menge des freien Jods vermehrt sich mit der Menge der angewendeten Natron-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 118—119. — [2]) J. Pharm. Chim. 10, 481—483. — [3]) Compt. rend. 128, 1453—1456.

lauge; die Menge des Hypojodits ist der Konzentration des Alkalis ebenfalls fast proportional. Die Temperatur ist auf die Menge des freien Jods von geringem Einfluß, dagegen wächst die Hypojoditmenge mit steigender Temperatur. Die Menge des freien Jods ändert sich beim Stehen der Lösung nur wenig. *Hz.*

Arthur Rosenheim und Otto Liebknecht. Zur Kenntnis der Jodsäure und Überjodsäure [1]). — Durch Bestimmung der Molekulargewichte von Jodsäure und Jodaten in wässeriger Lösung nach der Siedemethode, sowie der Leitfähigkeiten und durch Herstellung und Analyse von komplexen Molybdänjodaten ergaben sich folgende Schlüsse: Die freie Jodsäure ist eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $H_2J_2O_6$. Die Bijodate sind atomistische Verbindungen von der Formel HRJ_2O_6. Die komplexen Molybdänjodate und Analoga sind saure Salze der Zusammensetzung $RJO_3.MoO_3$. Neutralisiert man die Bijodate oder die komplexen Jodate, so tritt in beiden Fällen eine Spaltung des Anions ein und es bilden sich neutrale Jodate: Salze einer hypothetischen, rein basischen Jodsäure. — Die Überjodsäure ist eine fünfbasische Säure, was sich sowohl in ihren einfachen Salzen mit schwachen Metallbasen, wie Silber, als auch in ihren komplexen Verbindungen (Wolframperjodaten) zeigt. Mit starken Basen entstehen beständige einbasische Salze einer Metaüberjodsäure. Die mehrbasischen Salze mit starken Basen zerfallen in wässeriger Lösung. *Hz.*

R. F. Weinland und O. Lauenstein. Über Fluorjodate [2]). — Durch Einwirkung von Flußsäure auf die Alkalijodate kann in diesen 1 At. Sauerstoff durch 2 At. Fluor ersetzt werden, während in Perjodaten keine Substitutionen auftreten. So wurden hergestellt und genau beschrieben: KJO_2F_2, $NH_4JO_2F_2$, $RbJO_2F_2$, $CsJO_2F_2$ und $NaJO_2F_2$. Dagegen ließen sich fluorierte Salze weder von den Metallen, die schwer lösliche Fluoride bilden, noch von den Alkalibromaten oder -chloraten herstellen. Die Fluorjodate können entweder als Doppelsalze des Jodoxyfluorids, JO_2F, und des Fluorkaliums oder wahrscheinlich besser als Derivate der Jodsäure aufgefaßt werden, entsprechend den Bildern



Jodat Fluorjodat *Hz.*

[1]) Ann. Chem. 308, 40—67. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 30—39.

E. Péchard. Über das Oxydationsvermögen von Alkaliperjodaten[1]. — Aus Dinatriumperjodat kann durch Säuren das Mononatriumperjodat, $NaJO_4$, mit 2 oder 3 Mol. Kristallwasser hergestellt werden. Dasselbe rötet Lackmuspapier, ist aber gegen Methylorange neutral, so daß man das Metall in einem Perjodat bestimmen kann, indem nacheinander titrierte Schwefelsäure und Natronlauge mit Methylorange als Indikator benutzt werden. — Das Natriumperjodat verhält sich wie Jodat mit aktivem Sauerstoff; eine Lösung des Perjodates zeigt die Ozonreaktionen. Die zur Analyse der Jodate benutzte Oxydation von Oxalsäure (bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Wärme) kann für Perjodate nicht verwendet werden, da die Perjodate die Oxalsäure nur sehr langsam angreifen. Diese Oxydation kann aber durch Zusatz von Mangansulfat beschleunigt werden und dann als Bestimmungsmethode dienen. *Hz.*

Schwefel. Selen. Tellur.

H. T. Barnes. Über das Molekulargewicht von Schwefel in Schwefelkohlenstofflösungen[2]. — Verfasser hat früher[3] Beziehungen entwickelt, die zwischen der Dichte einer Lösung und dem Mol.-Gewicht der darin gelösten Substanz bestehen und gezeigt, daß man auf diesem Wege einfache Verhältniszahlen zwischen dem Mol.-Gewicht und den gefundenen Dichten finden kann. Er versucht jetzt die von Pfeiffer bestimmten Dichten von Schwefel-Schwefelkohlenstoff zur Berechnung des Molekulargewichtes des Schwefels in Schwefelkohlenstoff zu verwenden und findet, daß die berechneten Zahlen mehr auf das Vorhandensein von S_8 als von S_9 sich deuten lassen. *Mr.*

W. Salomon. Über eine neue Bildungsweise der dritten Modifikation des Schwefels[4]. — Bringt man kleine Mengen von Schwefel auf ein Uhrglas, deckt ein Deckgläschen darüber und erhitzt, bis der Schwefel verdampft, so befinden sich auf dem Deckglase Tröpfchen, die monatelang in ihrem überschmolzenen Zustande zu verharren vermögen. Meist aber findet man nach einigen Tagen an verschiedenen Stellen des Objektes kleine Tafeln, die vier- bis fünfseitig, meist sechsseitig und sehr selten achtseitig waren. Diese Täfelchen sind nach

[1] Compt. rend. 128, 1101—1104. — [2] J. of Phys. Chem. 3, 156—159. — [3] JB. f. 1898, S. 58. — [4] Zeitschr. Krist. 30, 605—608.

ihren kristallographischen Daten offenbar identisch mit der dritten Modifikation von Bruhns und Muthmann. Die auf diesem Wege hergestellten Kristalle zeigten gegenüber den von Bruhns und Muthmann dargestellten eine auffallende Beständigkeit. Es wurde bei der Kristallisation übrigens die interessante Erscheinung beobachtet, daß die in der Anziehungssphäre des Kristalls befindlichen Tröpfchen verdampften und ihre Substanz auf dem Kristall niederschlugen. Die Beobachtungen scheinen auch darauf hinzudeuten, daß die Bildung von Kristallen im Lichte schneller verläuft als im Dunkeln. *Mr.*

O. Bütschli. Über die Löslichkeit des Schwefels in Wasser und Glycerin [1]. — Verfasser hat schon früher auf die eigentümlichen Verdampfungserscheinungen beim Schwefel, wie sie Salomon [2] beschrieben hat, hingewiesen. Er hat nun die Deckgläser mit den überschmolzenen Tröpfchen in Glycerin und in Wasser gestellt und ist dabei zu ganz denselben Erscheinungen gelangt. Die sich bildenden Kristalle wachsen von dem Gläschen aus in die Flüssigkeit hinein. Diese Bildung von in das Medium hineinragenden Kristallspießen kann aber nur von dem in dem Medium gelösten Schwefel herrühren, so daß Verfasser so einen Beweis für die Löslichkeit des Schwefels in Wasser und Glycerin erbracht glaubt. *Mr.*

U. Antony und A. Lucchesi. Bestimmung des Gesamtschwefels in Steinkohlen [3]. — Verfasser mischen die pulverisierte Kohle fein mit 4 Tln. schwefelfreiem Mangandioxyd (Pyrolusit), 1 Tl. Permanganat und 2 Tln. Soda und erhitzen eine Stunde lang im Platintiegel. Sie erreichen so eine vollständige Veraschung und lösen den Rückstand in salpetersaurem Wasser auf und bestimmen im Filtrat die Schwefelsäure mit Baryumchlorid. Die Resultate der sehr expeditiven Methode stimmen gut mit den nach Eschka erhaltenen Werten überein. *Mr.*

Rob. Henriques. Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen [4]. — Zur Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen, z. B. Gummi, empfiehlt der Verfasser, das Untersuchungsmaterial in einer kleinen runden Schale mit Salpetersäure mehrmals abzurauchen und dann den Rückstand mit Soda und Salpeter gemischt vorsichtig, um Verpuffung zu vermeiden, mit einem zweiten Schälchen bedeckt, zu erhitzen und schließlich zu schmelzen. Die Schmelze wird dann mit kochendem Wasser ausgezogen, um

---

[1]) Zeitschr. Krist. 31, 277—279. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Gazz. chim. ital. 29, I, 181—184. — [4]) Chemikerzeit. 23, 869.

im Filtrat Schwefelsäure als $BaSO_4$ zu bestimmen. Die Methode gibt vollkommen genaue Werte, während dies bei der Hertingschen und Eschkaschen nicht der Fall ist. Die Cariussche Methode läßt sich meist in der Technik nicht anwenden, weil sie zu zeitraubend ist. *Ltm.*

A. Mourlot. Untersuchungen über die Metallsulfide[1]). — I. *Sulfide der Alkalimetalle.* Im elektrischen Ofen liefern die Alkalisulfate wasserfreie Sulfide, die sich bei verlängerter Einwirkung in Carbide verwandeln. Die Versuche gelangen besonders mit Lithiumsulfat, während die Darstellung von Natrium- und besonders von Calciumsulfid auf diesem Wege Schwierigkeiten darbot. *Lithiumsulfid*, Li_2S, bildet kleine, durchsichtige Würfel vom spez. Gew. 1,63 bis 1,7; bei 300° in Sauerstoff erhitzt, geht es in Sulfat über. Mit Kohlenstoff am elektrischen Ofen erhitzt, liefert es Lithiumcarbid. — II. *Sulfide der alkalischen Erdmetalle.* Werden die Sulfate dieser Metalle im elektrischen Ofen ohne Zusatz von Kohlenstoff erhitzt, so entsteht eine Mischung von Sulfid und Oxyd; mit Kohlenstoff gemengt liefern sie, je nach der Dauer des Erhitzens, die kristallisierten Sulfide oder die Carbide. *Baryumsulfid*: Würfel. Spez. Gew. 4,30, im amorphen Zustande 4,18. *Strontiumsulfid*, reguläre Kristalle vom spez. Gew. 3,72, im amorphen Zustande 3,35. *Calciumsulfid*, Würfel vom spez. Gew. 2,8. — III. *Magnesiumsulfid*, MgS, beim Erhitzen von dem Sulfat mit Kohlenstoff im Schwefelwasserstrom erhalten, bildet eine weiße, amorphe Masse. Entsteht auch beim Erhitzen von wasserfreiem Sulfat oder von Magnesia auf 1200° in Schwefelwasserstoff und besitzt dann das spez. Gew. 2,2. Kristallisiert nach Schmelzen im elektrischen Ofen in Würfeln vom spez. Gew. 2,79 bis 2,85. — IV. *Sulfide von Zink und Cadmium.* Die Sulfate geben beim Erhitzen mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen die Sulfide, indem gleichzeitig Metall verdampft. *Zinksulfid*: hexagonale, hemimorphe Prismen, spez. Gew. 3,98. *Cadmiumsulfid*: orangegelbe, hexagonale Kristalle vom spez. Gew. 4,8. — V. *Sulfide von Eisen, Chrom, Nickel und Kobalt.* *Eisensubsulfid*, Fe_2S, aus FeS im elektrischen Ofen bei 900 Amp., 60 Volt, gelbliche, kristallinische Masse: mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen liefert es kohlenstoffhaltiges Eisen. Das Subsulfid entsteht auch durch Erhitzen von Pyrit im elektrischen Ofen. *Markasit* wird dabei ganz entschwefelt: Kupferkies wird nur teilweise entschwefelt. — *Chromsulfid*, CrS, aus Cr_2S_3 erhalten, bildet harte Prismen vom spez.

[1]) Ann. chim. phys. 17, 510—574.

Gew. 4,08. *Nickelsubsulfid*, Ni_2S. Spez. Gew. 5,52, wird im elektrischen Ofen bei sehr starkem Strom teilweise entschwefelt. *Kobaltsulfid*, CoS, bildet eine amorphe, metallische Masse. — VI. *Sulfide von Mangan und Aluminium. Mangansulfid* bildet Würfel oder Octaëder vom spez. Gew. 3,92. Aluminiumsulfat wird im elektrischen Ofen (100 Amp., 50 Volt) teilweise dissoziiert; es wird zugleich Aluminiumsulfid, Al_2S_3, gebildet: spez. Gew. 2,37. — VII. *Zinnsulfid*, SnS, spez. Gew. 5,27, wird bei hohen Temperaturen in seinen Elementen dissoziiert und setzt sich mit Metallchloriden unter Bildung von Stannochlorid und Metallsulfid um. — VIII. Die *Sulfide von Antimon, Wismut, Blei und Thallium* zersetzen sich beim Erhitzen auf hohe Temperaturen mit oder ohne Kohlen sehr leicht und liefern dabei die reinen Metalle. — IX. Die *Sulfide von Silber und Kupfer* lassen sich durch Einwirkung von Kohlenstoff bei hoher Temperatur vollständig entschwefeln. *Cr.*

Hermann Neuendorf. Verfahren zur Aufschließung sulfidischer Erze. [D. R.-P. Nr. 103 934][1]. — Das Verfahren bezweckt in der Hauptsache eine vorteilhafte Verarbeitung solcher sulfidischer Erze, die infolge ihres hohen Blei- und Zinkgehaltes schwer reduzierbar sind und sich daher nur unter großem Metallverlust verhütten lassen. Bei dem vorliegenden Verfahren, bei welchem die Aufschließung durch Polysulfate erfolgt, die man durch Erhitzen von saurem Alkalisulfat mit Schwefelsäure erhalten hat, wird die Aufschließung der Erze bei niedriger Temperatur ermöglicht. Es entwickelt sich reine schweflige Säure, die leicht als solche nutzbar gemacht oder wieder in Schwefelsäure übergeführt werden kann. Die Reaktion erfolgt nach dem neuen Verfahren, z. B. bei der Verwendung von Pentasulfat ($Na_2S_2O_7 . 3H_2SO_4$, erhalten durch Erhitzen von 2 Mol. Bisulfat mit 3 Mol. H_2SO_4), nach der Gleichung $M(Zn, Pb, Ag)S + Na_2S_2O_7 . 3H_2SO_4 = MSO_4 + Na_2SO_4 + 3H_2O + 4SO_2$. Die Reaktion verläuft glatt und energisch bei der Schmelztemperatur des Polysulfates, bei 90 bis 100° C. Bei der Verwendung von Polysulfaten mit geringerem SO_3-Gehalt als vorstehende Verbindung, z. B. von Mononatriumdisulfat, $NaH_3(SO_4)_2$, findet allerdings etwas Schwefelausscheidung statt. Die Reaktion verläuft jedoch bei so niedriger Temperatur, daß die Sublimations- bezw. Entzündungstemperatur des ausgeschiedenen Schwefels nicht erreicht wird, so daß hier ebenfalls reine schweflige Säure entweicht, während der aufschwimmende Schwefel aus der ausgelaugten Schmelze leicht aus-

[1]) Patentbl. 20, 698.

geschmolzen werden kann. Die Reaktion bei Verwendung von Mononatriumdisulfat wird durch folgende Gleichung veranschaulicht: $3\,MS + 4\,NaH_3(SO_4)_2 = 3\,MSO_4 + 2\,Na_2SO_4 + 6\,H_2O + 3\,SO_2 + 3\,S$. Es ist also hierbei das Verhältnis des gebildeten Metallsulfates zu dem resultierenden Alkalisulfat noch günstiger als bei Verwendung des Pentasulfates. *Op.*

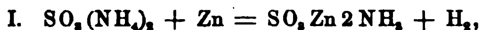
L. Prunier. Jodierter Schwefel und Jodschwefel. Herstellung und Versuche [1]). — Jodierten Schwefel (soufre iodé) erhält Verfasser durch Hinzufügen von Jod zu Schwefel bei 115 bis 120°. Das resultierende kristalline Produkt ist eine Lösung von Jod in Schwefel und gibt äußerst leicht sein Jod an Thiosulfat ab. Jodschwefel wird nach Verfasser erhalten, wenn man Schwefel durch längeres Erhitzen auf 250° in plastischen überführt und dann bei 180 bis 200° Jod einträgt. Man gießt alsdann in Wasser. Das gepulverte und gesiebte Produkt wird mit 5 proz. Thiosulfatlösung geschüttelt, wobei der jodierte Schwefel verschwindet. Es hinterbleibt eine gelbrote Masse. Physiologisch wirkt jodierter Schwefel weit energischer als Jodschwefel. Der Jodgehalt des Jodschwefelpräparats beträgt zwei bis vier Prozent. Es erscheint dem Referenten sehr unwahrscheinlich, daß hier die Verschiedenheit im Verhalten chemisch zu erklären ist. Die Stärke des jodierten Schwefels beruht offenbar auf seinem großen Gehalt und seiner durch die kristallinische Form bedingten Angriffsfähigkeit. Der Jodschwefel dürfte mechanisches, von dem amorphen Schwefel umhülltes Jod sein. *Mr.*

Arnold Nabl. Über die unterschweflige (hydroschweflige) Säure [2]). — Über die Zusammensetzung der unterschwefligsauren Salze finden wir in der Literatur fast überall die Formeln R^IHSO_2 von Schützenberger und $R^I_2S_2O_4$ von Bernthsen nebeneinander aufgeführt, obwohl Bernthsen mit vielem Scharfsinn den Beweis erbracht hat, daß auf 2 Atome Schwefel bei der Bildung 1 Atom Zink in Lösung geht. Dieses formuliert Bernthsen in der Bildungsgleichung $Zn + 2\,SO_2 = ZnS_2O_4$, während Schützenberger irrtümlich angab: $Zn + 2\,SO_2 + H_2O = ZnSO_3 + H_2SO_2$. Bernthsen fand nämlich, daß in wässeriger Lösung fast alles Zink in ZnS_2O_4 überging. Verfasser hat sich nun Zinkhyposulfit in absolut alkoholischer Lösung dargestellt, indem er den mit Zinkgranalien versetzten absoluten Alkohol mit Schwefeldioxyd sättigt. Man läßt dann eine halbe Stunde verkorkt stehen,

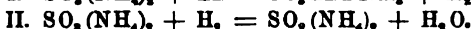
[1]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 421—424. — [2]) Wien. Akad. Ber. 108, IIb, 429—435; Monatsh. Chem. 20, 679—684.

und wiederholt nach Ausscheidung eines weißen Niederschlages dieselben Operationen. Es wird darauf filtriert. Im Filtrat erhält man so einen watteähnlichen Niederschlag, der aus kleinen rhombischen, durch V. von Lang gemessenen Kristallen besteht. Man trocknet die Kristalle über Schwefelsäure, wobei sie ihr watteähnliches Aussehen unter Zusammenschrumpfen verlieren. Die Zusammensetzung entsprach der Formel ZnS_2O_4. Diese Bildung in absolutem Alkohol erscheint dem Verfasser ein Beweis, daß bei der Bildung des Zinkhyposulfits kein Wasserstoffatom eingetreten sein kann. Der zuerst erhaltene Niederschlag ist kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von Zinksalzen. Ein Silbersalz darzustellen mißlang wegen der Lichtunbeständigkeit des Produktes. *Mr.*

M. Prud'homme. Über die Ammoniumhydrosulfite[1]. — Die Einwirkung von Zink auf neutrales Ammonsulfit verläuft nach den Gleichungen:



I. $SO_3(NH_4)_2 + Zn = SO_3Zn\,2NH_3 + H_2$,

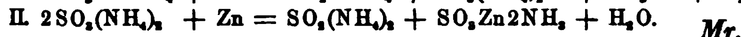


II. $SO_3(NH_4)_2 + H_2 = SO_2(NH_4)_2 + H_2O$.

Die Zinkammoniumverbindung scheidet sich dabei unlöslich aus und in dem Filtrat ist nur neutrales Hydrosulfit, aber kein Zink vorhanden. Die Ausbeute beträgt nach dem Oxydationswerte 96 bis 98 Proz. Vor dem Natriumsalz bietet das Ammoniumsalz den Vorzug der größeren Beständigkeit und höheren Konzentration und der leichten Reindarstellung. Setzt man zu saurem Ammoniumsulfit Zink, so bildet sich sofort ein weißer Niederschlag. Es sollen sich dann in der Lösung folgende Reaktionen vollziehen:



I. $3SO_3H.NH_4 + Zn = SO_2HNH_4 + SO_3(NH_4)_2 + SO_3Zn + H_2O$,



II. $2SO_3(NH_4)_2 + Zn = SO_2(NH_4)_2 + SO_3Zn\,2NH_3 + H_2O$. *Mr.*

P. Pierron. Die Elektrolyse von Ammoniumthiosulfat[2]. — Elektrolysiert man eine 17,5 Proz. trocknes Salz enthaltende Lösung von Ammoniumthiosulfat in einer Zelle mit Tondiaphragma zwischen einer Blei- und einer Platinelektrode bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur und beträgt die Dichte am Platin als Kathode zwischen 10 bis 40 Amp. pro Decimeter, so wird glatt Ammoniumsulfid gebildet. Viel komplizierter wird die Reaktion, wenn das Platin als Anode bei denselben Stromstärken verwandt wird. Es entstanden alsdann:

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 326—328. — [2]) Daselbst, S. 477.

	Stromdichte. Amp./dcm.		
	40	15	3
S	15,20	9,62	5,46
H_2SO_4	7,20	5,92	5,32
SO_2	1,21	1,30	1,07
$H_2S_3O_6$	2,81	1,35	2,87
$H_2S_4O_6$	3,99	5,70	8,71

Demnach steigt mit der Dichte die Menge des freien Schwefels und der Schwefelsäure und sinkt umgekehrt die Menge des Tetrathionats. Auffallend konstant bleibt die Menge der schwefligen Säure. Bezüglich der Menge der Trithionsäure ist von solchen Regelmäßigkeiten keine Rede. Die Bildung des Tetrathionats ist hier keine Zusammenlagerungsreaktion, sondern eine Oxydationsreaktion, da mit steigender Dichte die Menge derselben fällt. Hält man während der Elektrolyse die Anodenflüssigkeit immer alkalisch, so steigt die Ausbeute an Tetrathionat. *Mr.*

Carl Claus, Wladimir Baranoff und Eugène Hildt. Verfahren zur Gewinnung von schwefliger Säure oder freiem Schwefel aus Calciumsulfat oder aus Gemischen von Alkalisulfat mit Calciumsulfat. [D. R.-P. Nr. 104188][1]). — Das Calciumsulfat wird durch Glühen mit Kohle zu Calciumsulfid reduziert und dieses in Gegenwart von Wasser unter Benutzung der eben gebildeten Kohlensäure zerlegt, so daß neben kohlensaurem Kalk Schwefelwasserstoff entsteht. Dieser Schwefelwasserstoff wird nun in ebenfalls an und für sich bekannter Weise über in Rotglut befindliches wasserfreies Calciumsulfat geleitet, wodurch letzteres zu Calciumsulfid unter Bildung von schwefliger Säure reduziert wird. Wird hierbei der Schwefelwasserstoff im Überschuß angewendet, so entsteht statt schwefliger Säure Schwefel. Das gewonnene Calciumsulfid wird hierauf ebenfalls mit Kohlensäure zerlegt, die ja bei oben genannter Reduktion von Calciumsulfat zu Calciumsulfit mittels Kohle nach der Gleichung $CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$ in doppelt so großer Menge gewonnen wird, als zur Zerlegung jener Menge Calciumsulfid erforderlich ist. — Geht man von einem Gemisch von Calciumsulfat mit einem Alkalisulfat aus, so erhält man statt kohlensauren Kalkes ein Gemisch von Calcium- und Alkalicarbonat, welche sich leicht voneinander trennen lassen. *Op.*

[1]) Patentbl. 20, 643.

Charles Ranson und Henry Gouthière. Verfahren zur Wiedergewinnung der zur Anreicherung carbonathaltiger Phosphate benutzten schwefligen Säure. [D. R.-P. Nr. 105387][1]. — Das bei der Ausscheidung des Calciumcarbonats aus dem Rotgestein (phosphathaltigen Kreiden) entstehende Calciumbisulfit (erste Reaktion) wird zur Hälfte seiner Menge durch Erhitzen in schweflige Säure und Calciumsulfit zerlegt (zweite Reaktion), letzteres durch Glühen mit Kohle in Calciumsulfid umgewandelt (dritte Reaktion) und dieses durch Behandlung der bei der ersten Reaktion frei werdenden Kohlensäure in Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff umgesetzt (vierte Reaktion), hierauf letzterer der anderen Hälfte des durch die erste Reaktion erhaltenen Calciumbisulfits hinzugefügt, und dieses dadurch in zu schwefliger Säure verbrennbaren Schwefel und in Calciumhyposulfit umgesetzt und alsdann aus letzterem durch Erhitzen ein aus Schwefel und Calciumsulfit bestehender Niederschlag abgeschieden, aus welchem durch Verbrennen schweflige Säure und Calciumsulfat gewonnen wird, welch letzteres man dem Calciumsulfit bei Reaktion drei hinzufügt. *Op.*

A. Lange. Über einige Eigenschaften der verflüssigten schwefligen Säure[2]. — Nach einer vor kurzem beschriebenen Methode hat Verfasser die Dichte des flüssigen Schwefeldioxyds bestimmt. Das Schwefeldioxyd wurde aus dem schwach gelblichen technischen Dioxyd mit 0,7 Proz. Wasser durch Destillation unter 0° gewonnen. Es geht aus den Tabellenwerten hervor, daß bei — 45° das flüssige Dioxyd die Dichte 1,5450 besitzt, die Dichte sinkt bei 0° auf 1,4350 und gibt dann die Werte $d_{20} = 1{,}3831$, $d_{40} = 1{,}3264$, $d_{60} = 1{,}2633$, $d_{80} = 1{,}1920$, $d_{100} = 1{,}1100$. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient steigt von — 50°, wo er 0,00156 ist, auf 0,00390 bei + 100°. Die Ausdehnungskoeffizienten von 0°, 20°, 40°, 60° und 80° betragen 0,00175, 0,00192, 0,00223, 0,00261, 0,00315. Der Kompressibilitätskoeffizient betrug bei 16,3° 0,000132, bei 18,6° 0,000135 und steigerte sich dann bei 68,8° auf 0,000271 und war bei 92,1° 0,000467. Was die Transportsicherheit der flüssigen schwefligen Säure anbetrifft, so genügt die gesetzliche Vorschrift vollkommen. Diese verlangt Behälter von Schweiß- oder Flußeisen oder aus Gußstahl, die einen Innendruck von 30 Atm. aushalten müssen, und eine Maximalfüllung von 1 kg t pro 0,8 Liter Fassungsraum. Aus seinen Beobachtungen berechnet Verfasser, daß die Bombe ruhig bis 65° bei geschlossenem Ventil

[1]) Patentbl. 20, 876. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 275—277; daselbst, S. 300—305.

erhitzt werden kann, ehe der Maximaldruck von 30 Atm. erreicht wird. Bei höheren Temperaturen über 70° findet ein deutlicher Angriff des Eisens statt. Dabei geht jedoch das in Verbindung getretene Eisen nicht in Lösung, sondern bleibt zurück. Es soll in diesem Falle neben Eisensulfit, Eisenthiosulfat entstehen. Übrigens bezieht sich diese starke Angreifbarkeit nur auf die technische Säure mit 0,7 Proz. H_2O, wasserfreies Dioxyd griff Eisen nur verschwindend wenig an. Die Löslichkeit des Wassers in der flüssigen Säure beträgt etwa 1 Proz. *Mr.*

Aug. Harpf. Über einige Eigenschaften der verflüssigten schwefligen Säure [1]. — Verfasser weicht von den Anschauungen von Lange ab, indem er die Angreifbarkeit des Eisens, durch Schwefeldioxyd durch Bildung von hydroschwefligsaurem Eisen neben Ferrosulfit erklärt. Die Tatsache, daß man nachher Thioschwefelsäure vorfindet, erklärt sich daraus, daß die hydroschwefligsauren Salze sehr leicht in thioschwefelsaure Salze und Wasser zerfallen. Auch die gelbe Farbe der aus den Bomben genommenen flüssigen schwefligen Säure, die nicht von Eisen herrührt, deutet auf das Vorhandensein der tiefgelben H_2SO_2 hin. Überhaupt scheint die Angreifbarkeit des Eisens durch das Schwefeldioxyd nur durch den Wassergehalt bedingt zu sein. *Mr.*

Clemens Winkler. Zur Frage der Beseitigung vegetationsschädlicher Gase und Dämpfe [2]. — Die aus Ringöfen aufsteigenden Feuerungsgase sind deshalb für die Vegetation schädlicher als andere Gase mit dem gleichen Gehalt an Schwefeldioxyd, weil sie sehr feucht sind und bei der Abkühlung ein feiner Sprühregen einer ziemlich konzentrierten Lösung von SO_2, H_2SO_4 und HCl niederfällt, der schädlicher wirkt als das nicht absorbierte Gas, das sich bei trockenen Rauchgasen in einer großen Luftmenge verteilt. Es hat sich zur Beseitigung der Schäden eine Kühlanlage bewährt, durch die die Rauchgase, die sonst mit 100° entweichen, auf etwa 47° durch Berieselung mit Wasser gebracht werden, wobei die Hauptmenge des Wassers und damit auch der sauren Gase kondensiert wird. *Bdl.*

E. Kramer. Sind Ringofengase schädlich für die umliegende Vegetation? [3] — Die Gemeinde Schneeberg hatte gegen eine Ziegelei Klage erhoben gegen Rauchbeschädigung von Waldungen und Cl. Winkler um ein Gutachten angegangen. Es wurde festgestellt, daß die Menge der schwefligen Säure täglich 0,063 Vol.-

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 495—496. — [2] Verein zur Beförderung d. Gewerbefleißes, Ton 23, 223—226. — [3] Chemikerzeit. 23, 211—213.

Proz. aus der Dampfkesselanlage und 0,074 Vol.-Proz. aus dem Ringofen betrug, die Menge des Chlorwasserstoffs war 0,0005 Vol.-Proz. bezw. 0,023 Vol.-Proz. Die schädliche Wirkung dieser beiden Bestandteile wird von Winkler durch die außerordentlich hohe Menge Wasserdampf, 11,185 Vol.-Proz. von Ringofen und Kesselanlage, die ein schnelles Niederschlagen als saures Wasser bedingt, erklärt. Die Ziegelei wurde daraufhin verurteilt. Verfasser sucht nun nachzuweisen, daß der Gehalt der Ringofengase an schwefliger Säure unrichtig berechnet sei, da die in den Ofen tretende Luftmenge nicht die doppelte, sondern die siebenfache der theoretischen Menge sei. Es ergeben sich so Zahlen, die unter die von Winkler bezeichnete untere Schädlichkeitsgrenze fallen. *Mr.*

von Woydt. Sind Ringofengase schädlich für die umliegende Vegetation [1]). — In bezug auf vorstehende Arbeit weist der Bürgermeister der Stadt Schneeberg darauf hin, daß eine tatsächliche Schädigung des Forstes vorgelegen hat, die einzig und allein auf die Ziegeleianlage zurückgeführt werden konnte. Die Gründe für größere Schädlichkeit der Ringofengase führt Cl. Winkler nur vermutungsweise auf den größeren Wassergehalt der Abgase zurück. *Mr.*

H. Ost und C. Wehner. Zur Beurteilung von Rauchschäden [2]). — Verfasser weisen darauf hin, daß es sehr viele Blattflecken gibt, die zwar den durch Rauchgase erzeugten sehr ähnlich sehen, aber doch trotz Fehlens von Pilzen und Insekten nicht durch Rauchgase, sondern durch andere unbekannte Ursachen, welche Blattflecken hervorrufen, erzeugt sind. Für die von Rauchgasen herrührenden Flecke ist das Fehlen einer violetten Umrandung und das Vorhandensein einer schmalen, schwarzen Umrandungszone, die scharf gegen das grüne Gewebe absetzt, charakteristisch. *Op.*

A. Bourgougnon. Bestimmung des Schwefels in Sulfiten [3]). — Die Methode besteht darin, die Sulfite in saurer Lösung mit Hydroperoxyd zu oxydieren. Da das käufliche Hydroperoxyd schwefelsäurehaltig ist, stellt sich Verfasser eine Lösung aus Baryumdioxyd durch Ansäuern mit Salzsäure her. *Mr.*

U. Antony und E. Manasse. Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Metallsulfate, im besonderen auf schwefelsaures Eisen [4]). — Antony und Lucchesi [5]) haben ihre frühere Beobachtung, daß Ruthensulfat bei Behandlung mit Schwefeldioxyd in das

[1]) Chemikerzeit. 23, 249. — [2]) Chem. Ind. 22, 233—237. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 468—469. — [4]) Gazz. chim. ital. 29, I, 483—488. — [5]) JB. f. 1898, S. 810.

Dithionat übergeht, an anderen Metallsulfaten geprüft. Zunächst konnte nachgewiesen werden, daß bei den Sulfaten der Eisengruppe vom Typus $M^{II}SO_4$ eine Dithionatbildung nicht eintritt. Als hingegen die Verfasser auf eine 2 proz. Ferrisulfatlösung Schwefeldioxyd einwirken ließen, konnten sie auf einem ziemlich komplizierten Wege die Bildung eines Ferrodithionats nachweisen. Die Bildung kann entweder erfolgen nach den Gleichungen $Fe_2(SO_3)_3 = FeS_2O_6 + FeSO_3$ oder $FeSO_3 + H_2SO_4 = FeS_2O_6 + H_2O$. Es konnte weiterhin nachgewiesen werden, daß die Verdünnung der Lösung von geringem Einfluß ist. Ebenso ist der Druck der schwefligen Säure von geringem Einfluß, dagegen übt die Temperatur auf die Bildung des Dithionats einen bestimmenden Einfluß aus. So wurden bei 0° 80 Proz. Dithionat erhalten, während bei 95° die Bildung desselben gleich Null war. *Mr.*

Robert Hasenclever. Die Schwefelsäurefabrikation im Jahre 1898[1]). — Die Abhandlung, welche neben statistischen Daten sehr wertvolle Angaben über die Konstruktion von Bleikammern und über die Zugverhältnisse in ihnen enthält, ist historisch deshalb von großer Wichtigkeit, weil durch sie zuerst in größerer Öffentlichkeit bekannt wurde, daß dem Bleikammerprozeß in aller Stille in dem Kontaktverfahren ein ernstlicher Nebenbuhler erwachsen war. *Bdl.*

Farbwerke Meister, Lucius und Brüning. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. [D. R.-P. Nr. 105876][2]). — Die durch die Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff bei dem Kontaktverfahren entstehende Verbindungswärme wird in der Weise ausgenutzt, daß die in den austretenden Schwefelsäureanhydridgasen aufgespeicherte Wärme auf die in die Reaktionskammer einströmenden Gase zur Erzeugung der für die Reaktion erforderlichen Temperatur übertragen werden. Hierdurch werden die Heizeinrichtungen größtenteils überflüssig und kann der größte Teil des Heizmaterials gespart werden. *Op.*

Aktiengesellschaft für Zinkindustrie (Oberhausen) und M. Schröder. Kontaktkörper für katalytische Prozesse. [D. R.-P. Nr. 102244][3]). — Als Träger der wirksamen Substanz (Platin u. s. w.) in den bei katalytischen Prozessen (Schwefelsäureanhydridgewinnung) zur Anwendung gelangenden Kontaktkörpern dienten bisher nach dem Vorschlage von Winkler lockere, poröse Körper, wie Asbest, Glasschlackenwolle, Kieselguhr u. s. w. Nach vorliegender Erfindung werden als Unterlage der wirksamen Sub-

[1]) Chem. Ind. 22, 25—30. — [2]) Patentbl. 20, 958. — [3]) Daselbst, S. 342.

stanz lösliche Salze der Alkalien, alkalischen Erden und der Metalle benutzt. Die technischen Vorteile der neuen Kontaktmasse bestehen nicht nur in der einfacheren Herstellungsweise, sondern auch in ihrer größeren Wirksamkeit. Auch ist diese Kontaktmasse leicht regenerierbar, was bei der Gewinnung von Schwefelsäureanhydrid namentlich dann von Wert ist, wenn man die gewöhnlichen Röstgase von Schwefelerzen benutzt; man hat nur nötig den nach dem Auslösen des als Träger dienenden Salzes verbleibenden Schlamm mit konzentrierter Salzsäure zu kochen, wobei die Bestandteile des Flugstaubes in Lösung gehen, während das Platinschwarz rein zurückbleibt. *Op.*

Peter S. Gilchrist. Die Darstellung der Schwefelsäure in den Vereinigten Staaten mit besonderer Berücksichtigung des Röhrenturmsystems [1]). — Die Menge der 1898 in den Vereinigten Staaten produzierten Schwefelsäure betrug 159 750 tons. Die Menge derselben ist außerordentlich gewachsen, was besonders auf den Bedarf der Kunstdüngerfabriken zurückzuführen ist. Auch ist die Abneigung gegen die Pyrit- und Blendenröstung in entschiedener Abnahme begriffen. Hand in Hand mit dieser steigenden Produktion gehen eine Reihe von Verbesserungen. Als eine wesentliche Verbesserung der neuesten Zeit ist der Herreshoffofen zur Abröstung von Feinkies. Dieser Ofen ist cylindrisch konstruiert und nimmt den Kies auf schwach abgedachten Etagen auf. Die Beschickung und der Transport geschieht nach dem Gegenstromprinzip von oben. Die Fortbewegung des Kieses geschieht durch Schaufeln, die um die eingebaute Cylinderachse rotieren, und zwar befindet sich die Entleerungsöffnung der einzelnen Etagen einmal an der Cylinderwand und bei der anderen Etage an der Achse, so daß das Material einen Zickzackweg beschreibt. Dieser Abbrand wird unten ebenfalls mechanisch fortgeschafft. Als weitere Verbesserung betrachtet Verfasser die von ihm eingeführten Röhrentürme, die zwischen die einzelnen Kammern eingeschaltet werden und eine wesentliche Ersparung an Kammerraum bewirken sollen. Diese Röhrentürme bestehen aus kaminartigen Räumen, die mit horizontal gelegten, beiderseits offenen Bleiröhren in einer ganzen Reihe von Schichten gefüllt sind. Im allgemeinen werden zwischen den Kammern zwei solcher Türme eingeschaltet. Die Horizontalröhren in dem einen Turm sind dann dreiseitige Prismen mit kannellierter Oberfläche; in dem anderen befinden sich kannellierte ovale Röhren. Aus der Diskussion geht hervor, daß man dieser

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 459—466.

Verbesserung in bezug auf ihre Leistungsfähigkeit jedoch ziemlich skeptisch gegenüber steht. *Mr.*

Robert Nörrenberg. Studien über die Bewegung von Gasen bei chemischen Prozessen[1]. — Es werden Untersuchungen über die Bewegung der Gase in den Bleikammern, insbesondere über den Auftrieb auf Grund von Berechnungen und Messungen angestellt. Es schließen sich daran Betrachtungen und Anhaltspunkte für den Bau von Ofen- und Kammersystemen. Gegen diese Ausführungen werden von Eichhorn[2] Einwendungen gemacht, die vom Verfasser[3] zurückgewiesen werden. *Bdl.*

Th. Meyer. Die jüngsten Vorgänge auf dem Gebiete der Schwefelsäure-Industrie[4]. — Verfasser verbreitet sich über das ihm patentierte Tangentialsystem, das in einem System von runden Kammern besteht, in die Gase in Richtung der Tangente eintreten und in Richtung der Achse abgeleitet werden. Die dadurch erreichte rotierende Bewegung des Gasstromes soll eine bessere Durchmischung und Ausbeutesteigerung von 35 Proz. hervorrufen. Verfasser ist im übrigen der Meinung, daß sich das Bleikammersystem gegenüber dem Kontaktverfahren halten kann, wenn es nur Anstrengungen macht, alle Versuche, den Kammerraum zu verringern, praktisch auszunutzen. *Mr.*

Theodor Meyer. Gaszu- und -ableitung für Schwefelsäurekammern von kreisförmigem oder kreisähnlichem Horizontalquerschnitt. [D. R.-P. Nr. 101 376][5]. — Den für die Schwefelsäurefabrikation gebräuchlichen Bleikammersystemen haftet der Übelstand an, daß die zur Reaktion zu bringenden Gase die Kammern im wesentlichen auf dem kürzesten Wege durchströmen, so daß eine lebhaftere Durchmischung der Gase und damit verbundene Säurebildung nur beim Übergang von einer Kammer in die folgende, bezw. im vordersten Teile der letzteren stattfindet. Daher muß der zur Schwefelsäurefabrikation erforderliche Kammerraum außerordentlich groß genommen werden. Die vorliegende Erfindung erzielt eine äußerst vorteilhafte Gasführung durch eine eigentümliche Anordnung der Gaseinströmungs- und -ausströmungsrohre an den Kammern, welche am besten einen kreisrunden oder kreisähnlichen (polygonalen) Horizontalquerschnitt besitzen. Die Einrichtung selbst besteht darin, daß das Einströmungsrohr an der Seitenwand in der Richtung der Tangente und das Ausströmungsrohr an der Deckenwand in deren Centrum angebracht

[1] Chem. Ind. 22, 46—54, 65—77. — [2] Daselbst, S. 150—152. — [3] Daselbst, S. 237—240. — [4] Chemikerzeit. 23, 293—297; Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 655—656. — [5] Patentbl. 20, 164.

ist. Selbstverständlich kann der Eintritt und der Austritt der Gase miteinander vertauscht werden. Durch die beschriebene Anordnung wird erreicht, daß für einen bestimmten Kammerraum der von den Gasen zurückzulegende Weg unverhältnismäßig länger als bisher wird. Es zeigt sich dementsprechend eine viel lebhaftere Bewegung der Gasteilchen; hierdurch aber und durch die infolge der Rotation erzeugte Centrifugalkraft wird eine bessere Durchmischung erzielt. Weiter wird die Säurebildung dadurch beschleunigt, daß die Gase bei ihrem Eintritt in eine Kammer, also im heißesten Stadium, zuerst sich an der kühlenden Außenwand entlang bewegen. *Op.*

Ernst Hartmann. Konzentration von Schwefelsäure in Eisenapparaten [1]). — Verfasser verwendet schon seit längerer Zeit gußeiserne Gefäße zur Konzentration von Schwefelsäure auf 97 bis 98 Proz., besonders für Abfallsäuren von Nitrieroperationen. Diese Abfallsäure von 54 bis 55° Bé. wird in Bleipfannen bis auf 61° Bé. konzentriert und in eine gußeiserne Vorkonzentrationspfanne gelassen, die mit einem Bleihelm und Abzug versehen ist. Von dieser Vorkonzentration gelangt die nun 63,5 bis 64° Bé. haltende Säure in zwei übereinander aufgestellte Gußeisenpfannen, die jede besonders geheizt werden. Die ablaufende Säure hat dann 97 bis 98 Proz. H_2SO_4. Die Betriebsdauer beträgt für die Vorkonzentration drei bis vier Monate, für die erste Hauptpfanne sechs bis neun Monate und für die zweite ein Jahr und darüber. Die Kostenberechnung zeigt, daß hier das Eisen dem Platin überlegen ist. Eine Dynamitabfallsäure gab eine Säure von 0,015 Proz. Fe_2O_3 bezw. 0,01 Proz. Fe_2O_3. *Mr.*

Utley Wedge. Die Konzentration von Schwefelsäure aus der Reinigungssäure von der Petroleumraffination [2]). — Durch Verdünnen mit Wasser erhält man aus der teerigen Schlammsäure eine Schwefelsäure von 36° Bé., die noch 1,2 Proz. Öl enthält, während die Schlammsäure 45 Proz. Öl enthält. Die Säure von 36° Bé. wird erst in flachen Bleipfannen auf 230° F. erhitzt, um das letzte Öl zu verjagen, und passiert dann ein System von Blei- und Eisenpfannen, in denen die Säure schließlich wieder auf 66° Bé. gebracht wird. Es zeigte sich weiter, daß aus der ersten Pfanne nur schweflige Säure, aber kein Trioxyd entwich. Bei weitergehender Konzentration steigt die Menge der SO_2 erheblich und übersteigt in den letzten Konzentrationsapparaten weit die praktisch zulässige Höhe. Die starken Verluste bei der

[1]) Chemikerzeit. 23, 147. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 345—346.

Konzentration rühren hauptsächlich von der Zersetzung der Schwefelsäure durch das Öl her. *Mr.*

E. Biron. Die spezifische Wärme von wässerigen Lösungen der Schwefelsäure [1]). — Während im allgemeinen die Lösungen der Elektrolyte eine kleinere spezifische Wärme zeigen, als die Summation der spezifischen Wärmen ihrer Bestandteile ergeben würde, stimmt die gemessene und berechnete Molekularwärme des Bihydrates der Schwefelsäure nach Messungen von Pfaundler [2]) und Marignac genau überein. Dieser Widerspruch mit der Hypothese von Berthelot [3]) veranlaßte Verfasser, die Frage nochmals einer genauen Untersuchung zu unterziehen und zugleich auch an einem Beispiele die Veränderung der Differenz zwischen beobachteter und berechneter Molekularwärme mit möglichster Genauigkeit zu verfolgen. Auf die Herstellung der Lösungen und Ausführung der Messungen [nach Konowalow [4])] wird die peinlichste Sorgfalt verwandt, so daß der Verfasser die mögliche Fehlergrenze für die gefundenen Werte zu 0,13 Proz. angibt. Als Ausgangsmaterial stellt sich Verfasser das Monohydrat aus chemisch reiner Schwefelsäure durch Einleiten von SO_3 und Auskristallisieren und das Bihydrat $H_2SO_4 . H_2O$ gleichfalls durch Kristallisation aus dem entsprechenden $H_2SO_4 . H_2O$-Gemisch her. Von der Reinheit überzeugt er sich durch Bestimmung des Schmelzpunktes ($10{,}354^0$ bezw. $8{,}529^0$) und Titration mit Barytwasser. Die Lösungen sind so hergestellt, daß ihre Zusammensetzung sich durch die Formel $H_2SO_4 n H_2O$ ausdrücken läßt, worin n mit Ausnahme der konzentriertesten Lösungen eine ganze Zahl ist. Auch er findet die Tatsache bestätigt, daß die Molekularwärme des Bihydrates gleich ist der Summe der Wärmen des Monohydrates und des Wassers. Es ergibt sich sogar ein Wert, der um 0,27 größer ist, als der berechnete, was der Verfasser dahin erklärt, daß die Hydrate durch Erwärmen dissoziieren, durch welche Reaktion Wärme gebunden wird, und zwar vom Bihydrat mehr als vom Monohydrat. Die sich ergebenden Abweichungen der beobachteten spezifischen Wärmen von den berechneten stellt Verfasser in einer Kurve dar, die anfangs ansteigt, um bei $H_2SO_4 . H_2O$ ein Maximum zu erreichen; das erneute Ansteigen erreicht sein Maximum bei etwa $H_2SO_4 . 6\,H_2O$, es folgt wieder ein Abfallen und von etwa $H_2SO_4 . 16\,H_2O$ an ein anfangs schwächeres, dann recht stark

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 171—203. — [2]) J. pr. Chem. 101, 507. — [3]) Ann. chim. phys. [5] 4, 43. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 355; JB. f. 1898, S. 61.

werdendes Ansteigen. Verfasser glaubt eine Erklärung für den Verlauf dieser Kurve darin zu finden, daß die beiden Reaktionen Dissoziationen und Hydratbildung abwechselnd je nach den Bedingungen erfolgen. Auffallend ist, daß sich das von Pickering [1]) in festem Zustande erhaltene Hydrat $H_2SO_4 . 4 H_2O$ im Verlauf der Kurve durch nichts zu erkennen gibt. Nach Anschauung des Verfassers dürfte das bei etwa — 25° schmelzende Hydrat bei der Versuchstemperatur von 20° schon vollständig dissoziiert sein. Durch Vergleich der Werte für die Molekularwärme mit denjenigen für die molekulare Leitfähigkeit der entsprechenden Lösungen, die er den Tabellen von Kohlrausch entnimmt und auf seine Versuchstemperatur umrechnet, kommt Verfasser zum Schluß, daß ein enger innerer Zusammenhang zwischen beiden nicht nur in qualitativer, sondern auch in quantitativer Beziehung besteht. Die Resultate seiner Arbeit faßt Verfasser in Tabellen zusammen, die hier im Auszuge wiedergegeben sein mögen:

n	*p* Proz.	*C*	*D*	*λ*
0	100	0,3352	+ 0	0,4572
0,2976	94,82	0,3554	+ 1,48	2,995
0,4856	91,81	0,3786	+ 1,19	3,412
0,9246	85,48	0,4345	— 0,31	3,401
1	84,48	0,4408	— 0,27	3,439
1,5439	77,91	0,4517	+ 3,84	4,922
2	73,13	0,4628	+ 6,83	7,462
3	64,47	0,5012	+ 10,68	15,34
5	52,13	0,5805	+ 13,74	35,49
6	47,57	0,6152	+ 14,14	45,24
7	43,75	0,6475	+ 13,83	55,24
10	35,25	0,7231	+ 11,85	82,45
13	29,52	0,7717	+ 10,67	104,4
16	25,39	0,8041	+ 10,49	121,5
20	21,38	0,8339	+ 10,94	138,8
50	9,82	0,9171	+ 17,61	186,5
200	2,65	0,9763	+ 22,53	208,4
1600	0,3391	0,9967	+ 28,8	244,3

In obiger Tabelle bedeutet: n = Anzahl Moleküle H_2O auf 1 Mol. H_2SO_4 in der Lösung; p = Prozentgehalt der Lösung an H_2SO_4; C = spezifische Wärme; D = Differenz aus der berechneten und beobachteten spezifischen Wärme; λ = Äquivalentleitvermögen.

[1]) Chem. Soc. J. 57, 339; JB. f. 1890, S. 195.

Sämtliche Werte beziehen sich auf die Versuchstemperatur von rund 20° C. *Lj.*

E. W. Biron. Über die Hydrate der Schwefelsäure [1]. — Die Versuche ergeben die Existenz des von Mendelejew vorhergesagten Trihydrats $H_2SO_4 . 2 H_2O$. Verfasser verwendet zur genügenden Unterkühlung flüssige Luft. Eine Lösung der Zusammensetzung $H_2SO_4 . 2 H_2O$ erstarrt dabei zu einer glasigen, amorphen Masse, die beim Erstarren Risse von muscheligem Bruch erhält. Wenn man nun das die Masse enthaltende Reagenzrohr aus dem Gefäß mit der flüssigen Luft herausnimmt und bei beginnendem Schmelzen den Inhalt mit einem Glasstabe gründlich zerreibt, so erscheinen nach etwa einer Minute kleine Kristalle, und allmählich kristallisiert die ganze Masse. Dabei steigt die Temperatur im Toluolthermometer schnell bis — 35° und bleibt auf diesem Punkte, bis die ganze Masse auskristallisiert ist. Umgibt man das Reagenzrohr mit flüssiger Luft, so bleiben die Kristalle bestehen und ist es nun leicht, mit Hilfe dieser Kristalle beliebige Mengen von Lösungen des entsprechenden Gehaltes zur Kristallisation zu bringen, wenn man sie vorher durch feste Kohlensäure auf — 75° abkühlt. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde ein Apparat, ähnlich demjenigen von Beckmann, konstruiert, nur in kleinerem Maßstabe. Das tubulierte Reagenzrohr, in das die zu untersuchende Flüssigkeit kam, wurde von der Kältemischung (feste Kohlensäure und Äther) durch zwei oder drei konzentrisch ineinander greifende Reagenzröhren getrennt, wodurch der Einfluß der Kältemischung auf die Schmelztemperatur und die Konvergenztemperatur vermindert wurden. Um den richtigen Gefrierpunkt zu erhalten, werden zwei Korrekturen eingeführt, und zwar 1. für die herausragende Hg-Säule nach der Formel $A = \alpha . a\,(T_0 - t)$, worin α die Differenz der kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Toluols und des Glases, a = die Länge der herausragenden Hg-Säule, T_0 = die beobachtete Schmelztemperatur und t = die Temperatur der herausragenden Säule; 2. für den Einfluß der Kältemischung nach der Formel von Nernst und Abegg [2] $B = k/K\,(t' - t_0)$. Der Gefrierpunkt wurde bestimmt zu — 38,9°. Durch Hinzufügen zu dieser Lösung einer gewogenen Menge der Zusammensetzung $H_2SO_4 . H_2O$ oder einer solchen von $H_2SO_4 . 4 H_2O$ wurde eine Temperaturerniedrigung konstatiert und konnten auf diese Weise die Gefrierpunktskurven für Schwefelsäure-

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 517—522. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 15, 683; JB. f. 1894, S. 60.

lösungen, die schon von Pickering zum Teil gegeben waren, ergänzt und die Punkte der eutektischen Lösungen bei — 41° und 75 Proz. für $H_2SO_4 . H_2O$ und $H_2SO_4 . 2H_2O$, bei — 50° und 68 Proz. für $H_2SO_4 . 2H_2O$ und $H_2SO_4 . 4H_2O$ gefunden werden. Auch für das Pentahydrat wurde der Gefrierpunkt zu — 29° festgestellt. *Lj.*

R. H. Adie. Notiz über die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Elemente [1]). — Veranlaßt durch die Arbeit von Berthelot [2]) über denselben Gegenstand gibt Verfasser eine Tabelle der Zersetzungstemperaturen von Schwefelsäure durch die leicht zugänglicheren Elemente. In einigen Elementgruppen sinkt die Zersetzungstemperatur mit steigendem Atomgewicht. In wie großem Maße die Zersetzung durch die Reinheit der Substanz beeinflußt, ergibt die Beobachtung, daß ein von Ramsay zur Verfügung gestelltes Stück reinsten Zinks erst bei 250° zersetzend wirkte. Mit dieser Probe entstand auch beim Siedepunkt kein Schwefelwasserstoff. Es scheint aber doch nicht richtig zu sein, mit dem Verfasser anzunehmen, daß die Bildung von Schwefelwasserstoff als „Verunreinigung" anzusehen ist, da Berthelot in der zitierten Arbeit nachgewiesen hat, daß die Bildung gänzlich von der Konzentration der Säure abhängig ist. Leider gibt Adie die Konzentration der von ihm verwandten Säure nicht an. *Mr.*

W. Starck. Neue Beiträge zur Kenntnis der Ionen verdünnter Schwefelsäure [3]). — Während bei Verbindungen mit einwertigen Ionen das Kohlrauschsche Gesetz von der Unabhängigkeit der Ionenwanderung sehr gut stimmt, versagt es vollständig bei solchen Substanzen, die mehrwertige Ionen in die Lösung zu schicken vermögen. Auch bei der Schwefelsäure ergibt sich eine mit dem theoretischen Werte für H^+, H^+ und SO_4^{--} nicht übereinstimmende Überführungszahl. Helmholtz hat darauf hingewiesen, daß dies möglicherweise darauf beruhen könnte, daß Substanzen, wie die Schwefelsäure, Ionen verschiedener Art in die Lösung zu schicken vermögen. In der Tat liegt die Wahrscheinlichkeit außerordentlich nahe, daß in Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration außer der normalen Ionisation in H und SO_4 mehr oder minder eine Dissoziation in H und HSO_4 stattfindet. Nimmt man diese Art von Ionisation nämlich an, so wird der von Berthelot beobachtete Überschwefelsäurebildungsprozeß verständlich, wenn man mit Richarz die Bildung durch Neutralisation von an der Anode umgeladenen positiven HSO_4 mit einem

[1]) Chem. News 79, 261. — [2]) JB. f. 1898, S. 403. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 385—400.

negativen Ion dieser Art annimmt. Verfasser hat nun die Überführungszahlen von Schwefelsäure zum Teil im alten Apparate von Hittorf mit Pergamentmembran, zum Teil in einem Doppelheberrohr ohne Diaphragma bestimmt. Es ergibt sich aus den Messungen, daß die Menge der gebildeten Überschwefelsäure mit der wachsenden Konzentration der HSO_4-Ionen steigt. Das Konzentrationsoptimum für die Bildung der Überschwefelsäure wird dadurch erklärt, daß Überschwefelsäure in stark schwefelsäurehaltigen Lösungen leicht zerfällt. Der günstige Einfluß der Stromdichte wird durch die bei wachsender Stromdichte gesteigerte Umladung von HSO_4-Ionen erklärt. Die Steigerung der Überführungszahl mit Zunahme der Temperatur wird durch die Abhängigkeit der Ionenreibung von der Temperatur erklärt. *Mr.*

F. R. Mallet. Über die Sulfate vom Typus $R_2SO_4 . 2\,MSO_4$, besonders über solche von isometrischer Kristallisation [1]. — Verfasser benutzte eine Beobachtung, die er bei Gelegenheit einer Untersuchung von Langbeinit, $K_2SO_4 . 2\,MgSO_4$, aus dem Pemjab gemacht hatte, um gut kristallisierte Individuen der Doppelsalze dieses Typus zu gewinnen. Es zeigte sich nämlich, daß geschmolzener Langbeinit beim Erkalten, besonders in Drusenräumen, gute Kristalle gab. Dieselben Kristalle erhält man auch beim Zusammenschmelzen der Komponenten. Kristallisiert wurden auf diesem Wege dargestellt außer $K_2SO_4 . 2\,MgSO_4$: $K_2SO_4 . 2\,ZnSO_4$, $K_2SO_4 . 2\,MnSO_4$, $K_2SO_4 . 2\,NiSO_4$, $K_2SO_4 . 2\,CoSO_4$, $Rb_2SO_4 . 2\,MgSO_4$. Verfasser hat die Kristalle gemessen und ihre Zersetzung durch Wasseraufnahme studiert. Auch Mischkristalle obiger Salze wurden erhalten. Ebenso erhält man auch noch anisotrope Salze, über deren genauere Daten Verfasser später berichten wird. *Mr.*

R. F. Weinland und J. Alfa. Über fluorierte Sulfate und Dithionate vergl. diesen JB., S. 399. *Bdl.*

G. Lunge. Zur Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen [2]. *Mr.*

F. W. Küster und A. Thiel. Über die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen [3]. *Mr.*

G. Lunge. Zur Bestimmung von Schwefel bei der Gegenwart von Eisen [4]. — Lunge verwahrt sich dagegen, daß die von ihm ausgearbeitete Methode praktisch ungenauer ist, als die von Küster und A. Thiel vorgeschlagene. Demgegenüber betonen Küster und Thiel, daß es ihnen darauf ankam, zu zeigen, in-

[1]) Chem. News 80, 300—301. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 454—456. — [3]) Daselbst 21, 73—78. — [4]) Daselbst, S. 194—200.

wiefern die Ergebnisse der Dissoziationstheorie für den Analytiker nutzbar gemacht werden können. Daß sie dabei die Schwefelbestimmung im Pyrit als gutes Beispiel wählten, kann bei niemanden Anstoß erwecken, der nicht gerade die Bearbeitung dieses Gebietes als seine ausschließliche Domäne betrachtet. *Mr.*

C. Meinecke. Über die Bestimmung der Schwefelsäure, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung des Schwefels in Eisenerzen und Eisenhüttenprodukten [1]). — Man kann daran denken, das bei der Barytfällung schädlich wirkende Ferrieisen in Ferroeisen zu verwandeln. Ein Versuch in dieser Richtung ist schon von Johnson gemacht worden, der mit Natriumhypophosphit reduzierte. Leider ist dieses Reduktionsmittel nie schwefelsäurefrei zu bekommen, so daß Johnson eine Korrektur in dieser Richtung durch Bestimmung der Barytmenge in einem blinden Versuche anbringen mußte. Schwefelwasserstoff würde ein milchiges Filtrat geben, so daß man nie sicher ist, ob aller Baryt auf dem Filter verblieben ist. Auch scheint nicht ausgeschlossen, daß bei Gegenwart von Ferrichlorid in der Hitze eine gewisse Menge des abgeschiedenen Schwefels in Schwefelsäure verwandelt wird. Jodkalium ist in der Praxis seines hohen Preises willen ausgeschlossen. Das Stannochlorid gab stark zinnhaltige Niederschläge. Dagegen ließ sich Zink als Granalien sehr gut verwenden. Die Resultate bei Eisenerzen nach dieser Methode stimmen sehr gut mit den nach Küster und Thiel erhaltenen Werten und auch mit den Werten nach Lunge überein. Die Zahlen nach Lunge fielen etwas kleiner aus. *Mr.*

C. Meinecke. Zur Bestimmung der Schwefelsäure in eisenreichen Substanzen [2]). — Verfasser macht auf die unten besprochene Arbeit von Heidenreich aufmerksam, der ebenfalls die Reduktion mit Zink vorschlägt. Weshalb früher Jannasch und Richards zu abweichenden Resultaten gekommen sind, ist nicht zu erklären. Übrigens teilt Verfasser jetzt zwei Schwefelkiesanalysen mit, aus denen hervorgeht, daß die Methode auch bei Gegenwart von viel Schwefel anwendbar ist. *Mr.*

O. N. Heidenreich. Über die Bestimmung des Schwefels in Kies bei Gegenwart von Eisen [3]). — Verfasser wird von dem Gedanken geleitet, daß eine Störung der Sulfatfällung ausbleiben muß, wenn die schädlichen Ferriionen verschwinden. Er fällt jedoch nicht wie Küster und Thiel diese aus durch Ammoniak

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 209—217. — [2]) Daselbst, S. 351—352. — [3]) Daselbst 20, 233—234.

und verwandelt sie auch nicht in Komplexionen, sondern reduziert sie einfach durch Zink zu den unschädlichen Ferroionen. Die Methode gab in der Tat ein fast weißes Baryumsulfat. *Mr.*

O. Herting. Die brauchbaren Methoden zur Bestimmung des Schwefels in Eisen, Eisenkies, in Schlacken, Kohle, Koks, Asphalt, Kautschuk und Gasreinigungsmasse [1]). — Es sind vielfache Versuche gemacht worden, den Schwefel des Eisens durch Lösen in Salzsäure und Filtrieren oder Absorbieren des freigewordenen Schwefelwasserstoffs zu bestimmen. Diese Methoden sind in dieser Ausführung sämtlich fehlerhaft, da nur ein Teil des Schwefels als Schwefelwasserstoff entbunden wird, während der Rest in organischer Bindung, vor allem als Methylsulfid, vorhanden ist. Man kann auch diesen Schwefel als Schwefelwasserstoff bestimmen, wenn man die entweichenden Gase durch ein rotglühendes Rohr bei Gegenwart von CO_2- und Wasserdampf leitet, wobei das Methylsulfid in Schwefelwasserstoff übergeht. Zweckmäßiger ist die Methode von Blair, die auf nassem Wege den Schwefel in Schwefelsäure überführt; leider erfordert sie eine weit größere Arbeitszeit. Am Wiborghschen Apparat ist der Nachteil, daß er auch nur den anorganischen Sulfidschwefel gibt und daß dessen Menge keinen Schluß auf die Menge des Gesamtschwefels zuläßt. Der organische Schwefel des weißen Roheisen schwankt nämlich zwischen 1,1 bis 12 Proz., des Spiegeleisens zwischen 7,2 bis 52 Proz. Bei grauem Roheisen wurden Gehalte an organischem Schwefel von 5,4 bis 51 Proz. gefunden. Der Schwefel im Pyrit wird am besten nach Lunge bestimmt. Während die Arbeit von Küster und Thiel beachtenswert genannt wird, hält Verfasser die Idee von Heidenreich für die Praxis für wertvoller. Nach seinen Erfahrungen soll auch Zinnchlorür gut verwendbar sein. Für die Schwefelbestimmung in Kiesabbränden kommt die Methode von Ledebur als die beste vor der Methode von Lunge in Betracht. Der Schwefel in Kohlen, Koks, Asphalt wird nach der bewährten Methode von Eschka, in der von Hundeshagen gegebenen Form bestimmt. Für die Bestimmung in Kautschuk hat Unger eine Methode ausgearbeitet, die gute Resultate gibt. Den Schwefelgehalt der Gasreinigungsmasse erkennt man am besten nach dem Verfahren von Willenz. *Mr.*

Otto Herting. Die Bestimmung der Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen. Die Bestimmung des Magnetkiesschwefels in Pyriten [2]). — Die Methode von Lunge ist an Genauigkeit der

[1]) Chemikerzeit. 23, 768—769. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 274.

von Küster und Thiel gleich, läßt sich aber viel schneller und eleganter ausführen. Verfasser macht ferner darauf aufmerksam, daß Cone [1]) den sehr schwer abröstbaren Schwefel des Magnetkieses bestimmt, indem er aus 13,74 g des Erzes, das zuvor durch ein 60-Maschensieb gesiebt ist, den Magnetkies durch einen Magneten ausliest und mitgerissenen Schwefelkies durch vorsichtiges Erschüttern entfernt. Dies Verfahren wird fünf- bis sechsmal wiederholt. Die Genauigkeit soll 0,2 Proz. betragen. *Mr.*

A. Thiel. Bemerkungen zu O. Hertings Mitteilungen über die brauchbaren Methoden zur Bestimmung des Schwefels in Eisen, Eisenkies u. s. w. [2]). — Verfasser macht darauf aufmerksam, daß die Verwendung von Zink und Zinnchlorür zur Reduktion der Ferriionen vor der Barytfällung im Widerspruche steht mit den Erfahrungen von Jannasch und Richards, und eignen in Gemeinschaft mit Küster unternommenen Versuchen. Die gegenteiligen Behauptungen von Heidenreich weiß sich Verfasser nicht zu erklären. *Mr.*

G. Wyrouboff. Über die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen [3]). — Verfasser ist der Ansicht, daß die Heranziehung der Ionentheorie zur Lösung des Problems, wie es von Küster und Thiel geschieht, nicht glücklich ist. Besonders unerklärlich erscheint es ihm nach dieser Theorie, daß das außerordentlich lösliche Ferrisulfat durch das so unlösliche Baryumsulfat niedergerissen wird. Dagegen erscheint es dem Verfasser wahrscheinlicher, daß die Lösung polymerisierte basische Sulfate des Eisens enthält und beruft sich dabei auf die Erfahrung, daß sich aus einer 10 proz. Eisenchloridlösung durch Zusatz von Ammonsulfat und Aufkochen das gesamte Eisen niederschlagen läßt. Auch die zweite Methode von Küster und Thiel, Überführung des Eisens in komplexe Verbindungen, ist nach Wyrouboff nicht statthaft, da nach allgemeiner analytischer Erfahrung die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxalsäure ungenau sei. Es geht aus den Ausführungen hervor, daß dem Verfasser das Wesen des Ions leider nicht recht klar geworden ist. *Mr.*

Franz Litterscheid und Karl Feist. Maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure [4]). — Verfasser fällen die salzsaure Lösung des Schwefels siedend mit titrierter Chlorbaryumlösung, machen dann mit Ammoniak stark alkalisch und fügen zu der

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 404; JB. f. 1896, S. 2080. — [2]) Chemikerzeit. 23, 1015. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 1046—1049. — [4]) Arch. Pharm. 237, 521—525.

heißen Lösung überschüssiges Ammoncarbonat. Der Niederschlag, der Baryumsulfat und Baryumcarbonat enthält, wird gut ausgewaschen und die Menge des Carbonats durch Titration mit Salzsäure bestimmt. Durch Rechnung kann man dann die Menge der Schwefelsäure leicht finden. Die Methode läßt sich bei Gegenwart von K, Na, NH_4, Rb, Cs, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, die sämtlich in stark ammonhaltiger Lösung löslich sind, auch bei Zusatz von Ammoncarbonat, direkt anwenden. Eisen wird vor dem Zusatz von Ammoncarbonat abfiltriert. Bei Lithiumsalzen muß man in recht verdünnten Lösungen arbeiten. Bei Gegenwart von Mg versagt die Methode. Alkaloide müssen, wenn sie nicht in Ammoniak oder in Ammoniumcarbonat löslich sind, vorher ausgeschüttelt werden. *Mr.*

L. Grünhut. Tabelle zur Berechnung von Oleumanalysen[1]. — Verfasser hat eine neue Tabelle zur Berechnung der Prozente Trioxyd im Oleum angefertigt, die in $^1/_{100}$ Proz. des auf H_2SO_4 berechneten Titrierungsergebnisses fortschreitet. *Mr.*

Franz Deißler. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkalipersulfat und Alkalipermanganat. [D. R.-P. Nr. 105008][2]. — Alkalipersulfat und Alkalipermanganat sollen durch elektrolytische Oxydation von Alkalisulfat und Alkalipermanganat ohne Benutzung von Scheidewänden dargestellt werden, indem man die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs dadurch verhindert, daß man die Kathodenflüssigkeit von den Oxydationsprodukten freihält. Dieser Zweck wird dadurch erreicht, daß man die Anode mit einer Lösung von hohem spezifischen Gewicht und die Kathode mit einer Lösung von geringem spezifischen Gewicht umgibt, indem man die leichtere Flüssigkeit über die schwerere schichtet, und daß man dafür Sorge trägt, daß dieser Züstand während der elektrolytischen Oxydation erhalten bleibt. Es ist indes die Möglichkeit vorhanden, in dem Zersetzungsapparat eine horizontale Scheidewand anzuordnen, wenn dieselbe aus sehr porösen Substanzen hergestellt wird, die der Elektrizität einen geringen Widerstand bieten. *Op.*

Badische Anilin- und Sodafabrik. Verfahren zur Darstellung eines neuen Oxydationsmittels aus Persulfosäure. [D. R.-P. Nr. 105857][3]. — Das neue Oxydationsmittel, dessen Darstellung der Gegenstand vorliegender Erfindung bildet, unterscheidet sich

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **38**, 167—171. — [2]) Patentbl. **20**, 811. — [3]) Daselbst, S. 958—959.

wesentlich von allen bisher bekannten Oxydationsmitteln dadurch, daß es imstande ist, die Amidogruppe primärer Monamine direkt zu der Nitrosogruppe und weiter zur Nitrogruppe zu oxydieren. So entsteht aus Anilin in wässeriger, kalter und neutraler Lösung fast momentan und glatt Nitrosobenzol. Dieses neue Oxydationsmittel ist ein bisher unbekanntes Umwandlungsprodukt der in den Persulfaten enthaltenen Überschwefelsäure. Es hat sich nämlich gezeigt, daß beim Versuche, aus Persulfaten die darin enthaltene Säure durch eine stärkere Mineralsäure in Freiheit zu setzen, bei gewissen Konzentrationen der Mineralsäure in der Kälte eine neue Substanz von wesentlich veränderten Eigenschaften entsteht. Von der in den Persulfaten enthaltenen Säure unterscheidet sie sich außer durch die oben erwähnte, höchst charakteristische Nitrosobenzolreaktion, auch durch eine relativ größere Beständigkeit in saurer, und geringere Beständigkeit in neutraler oder alkalischer Lösung, durch ihre Unfähigkeit, ein schwer lösliches Kaliumsalz zu bilden, durch das Ausbleiben der Emeraldinreaktion auf Zusatz von Anilinsulfat in saurer Lösung, und namentlich dadurch, daß ihr die charakteristische Reaktion der Persulfate fehlt, in neutraler Lösung aus Anilin ein orangebraunes, unlösliches Oxydationsprodukt zu erzeugen, dessen gelbe, salzsaure Lösung beim Erhitzen in ein bleibendes Violett umschlägt. Zur Umwandlung der Persulfate dient hauptsächlich die Schwefelsäure. Je nach ihrer Menge und Konzentration und der Zeitdauer ihrer Einwirkung verläuft die Darstellung mehr oder minder schnell und vollkommen. Wendet man gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure in solcher Menge an, daß das Persulfat sich darin vollständig löst, so ist die Umwandlung schon binnen wenigen Minuten nahezu vollständig, während sie bei Anwendung einer Säure von nahezu 1,5 spez. Gew. etwa drei Stunden erfordert und mit einer Säure von 1,25 spez. Gew. selbst nach 24 Stunden noch sehr unvollständig ist. Die Anwendung von verdünnter Säure empfiehlt sich indessen nicht wegen der mit der Verzögerung der Reaktion stets verbundenen allmählich eintretenden Zersetzung, die sich durch die fortschreitende Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bemerkbar macht. *Op.*

B. Grützner. Wertbestimmung der Alkalipersulfate und des Wasserstoffsuperoxydes [1]). — Die Methode beruht auf der Gleichung $2K_2(SO_4)_2 + As_2O_3 + 2H_2O = As_2O_5 + 2K_2SO_4 + 2H_2SO_4$. Die überschüssige arsenige Säure wird mit Jod zurücktitriert. Die

[1]) Arch. Pharm. 237, 705—706.

Reaktion verläuft schnell in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung, träger in saurer Lösung. Genau dieselbe Methode ließ sich in alkalischer Lösung auf Wasserstoffsuperoxyd anwenden. Dagegen versagte sie zur Wertbestimmung des Natriumsuperoxydes. *Mr.*

G. H. Mondolfo. Wertbestimmung der Persulfate [1]). — Verfasser setzt zu 100 ccm Lösung, die 2 bis 3 g der Lösung enthalten, 0,25 bis 0,5 g Jodkalium und erhitzt zehn Minuten im Trockenschranke auf 60 bis 80°. Darauf wird mit Thiosulfat titriert. *Mr.*

M. Le Blanc und M. Eckardt. Titration von Persulfaten [2]). — Verfasser haben bei der üblichen Methode der Persulfatbestimmung mit Ferrosalz und Permanganat schwankende Analysenresultate erhalten. Zum Teil klärt sich dies schon auf durch die richtige Angabe von Poleck, daß man einen großen Überschuß von Eisensalz zusetzen müsse. Es zeigt sich nämlich, daß die Geschwindigkeit der Oxydation des Ferrosalzes wesentlich von der Menge des vorhandenen Eisensalzes abhängt, was auf Massenwirkung und auch wohl auf katalytische Einwirkung hindeutet. Immerhin bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur eines sehr großen Überschusses, wenn man sofortige Titration vornehmen will. Verfährt man aber so, daß man zu 10 ccm der Persulfatlösung, die etwa 0,25 g enthält, 5 ccm H_2SO_4 von $D = 1,16$ und etwas überschüssiger Ferroammonsulfatlösung setzt und nun mit 100 ccm Wasser von 70 bis 80° verdünnt, so kann man sofort titrieren. Katalysatoren, wie Platinasbest, beschleunigen die Oxydation des Ferrosalzes durch Persulfat nicht merklich, andererseits übte Benzylalkohol keine Verzögerung aus. *Mr.*

Arnold R. Foster und Edgar F. Smith. Persulfate von Rubidium, Cäsium und Thallium [3]). — Das *Rubidiumpersulfat*, $Rb_2S_2O_8$, wurde durch Elektrolyse einer Lösung von zwei Dritteln H_2SO_4 ($D = 1,35$) und einem Drittel gesättigten Rubidiumsulfats erhalten. Das kristallisierte, glasklare Salz zeigte die Löslichkeit 3,32 bezw. 3,49 Tle. Salz in 100 Tln. Wasser bei 22,5°. Das *Cäsiumpersulfat*, $Cs_2S_2O_8$, bildet farblose Nadeln, deren Löslichkeit bei 23° 8,98 bezw. 8,71 Tle. Salz in 100 Tln. Wasser betrug. Auf dieselbe Weise wurde ein Thalliumpersulfat erhalten als ein sehr lösliches weißes Salz, das sich sehr schnell zersetzte, so daß eine Analyse unmöglich war. *Mr.*

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 699. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 355—357. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 934—936.

R. F. Weinland und J. Alfa. Über fluorierte Phosphate, Sulfate, Selenate, Tellurate und Dithionate vergl. dies. JB., S. 399. *Bdl.*

John T. Norton jun. Der Einfluß der Salzsäure bei der Titration mit Natriumthiosulfat mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der selenigen Säure [1]. — Verfasser unternahm die Untersuchung, angeregt durch die Methode von Norris und Fay [2], die selenige Säure in salzsaurer Lösung mit Natriumthiosulfat bezw. letzteres mit Jod zu titrieren, und zwar bei der Temperatur des schmelzenden Eises. Es ergab bei Versuchen mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfat und wechselnden Mengen HCl sich nun, daß eine genaue Titration innerhalb gewisser Grenzen in der Tat möglich ist, sobald man es nicht außer acht läßt, in recht verdünnten und nicht zu stark salzsauren Lösungen zu arbeiten. Natürlich muß man sehr schnell arbeiten, da die Zeit bei der Reaktion dieselbe Rolle wie die erhöhte Acidität spielt. Den größten Einfluß auf die Reaktion übt die Temperatur aus. Eine Nachprüfung des Verfahrens von Norris und Fay ergab, daß es nach ihrem Verfahren möglich ist, bei genauer Innehaltung der Bedingungen genaue Werte zu erhalten. Zum Schluß gibt Verfasser eine andere Bestimmungsmethode der selenigen Säure an, die darin besteht, zu der salzsauren Lösung einen sehr großen Überschuß von Jodkalium zu geben und das Jod mit Thiosulfat zurückzutitrieren. Der große Überschuß an KJ ist nötig, da sonst die Reaktion nicht vollständig ist. Schwierig ist bei dieser Methode das Erkennen der Endreaktion infolge des aufgeschlemmten feinen roten Selens. *Mr.*

Victor Lenher. Darstellung von metallischem Tellur [3]. — Zur Abscheidung des Tellurs aus seinen Verbindungen ist eine große Anzahl von Methoden vorgeschlagen, die fast alle darauf hinauslaufen, das Tellur aus salzsaurer Lösung mit Schwefeldioxyd zu fällen. In letzter Zeit sind auch Invertzucker oder Traubenzucker als Reduktionsmittel in alkalischer Lösung versucht worden. Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung des Verfassers dienten die Rückstände von elektrolytischer Kupferscheidung. Sie wurden mit starker Salzsäure behandelt und die Lösung von dem kieselsäurereichen Rückstande abfiltriert. Leitet man in diese stark salzsaure Lösung einen Strom von Schwefeldioxyd, so fällt außer Tellur auch Selen mit. Weitere Mengen Tellur erhält man noch beim weiteren Verdünnen des Filtrates und Übersättigen mit

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 21, 221—229. — [2] JB. f. 1898, S. 411. — [3] Amer. Chem. Soc. J. 21, 347—352.

Schwefeldioxyd. Das Rohtellur wurde dann zusammengeschmolzen, fein gepulvert und als purpurrotes Kaliumtellurid durch Cyankalium aufgeschlossen. Beim Durchleiten eines Stromes von Luft durch die Kaliumtellurchloridlösung fällt das Tellur aus und wird filtriert. Schließlich destilliert man es im Wasserdampfstrome über. Telluroxyd läßt sich vollkommen ohne Rückstand in Salzsäuregas verflüchtigen. Erhitzt man das Oxyd mit Aluminium oder Magnesium, so erhält man eine sehr heftige Reaktion; im ersteren Falle wird dabei Telluraluminium gebildet. Versucht man das Oxyd mit Glucose zu reduzieren, so erhält man eine kohlige, tellurhaltige Masse. Ähnlich verhält sich das Oxyd beim Schmelzen mit Asphalt, dagegen erhält man leicht reines Tellur beim Schmelzen von Oxyd mit trockener Oxalsäure. In Gegenwart von Rohrzucker löst sich Telluroxyd in der Kälte als Tellurid, die Lösung setzt beim Kochen an der Luft schwarzes Tellur ab. Glucose scheidet aus alkalischer Telluritlösung ohne intermediäre Bildung von Tellurid sofort schwarzes Tellur ab. Beim Fällen mit Traubenzucker wurde die Beobachtung gemacht, daß sich der Zucker nur schwierig auswaschen ließ. *Mr.*

F. A. Gooch und C. A. Peters. Die Bestimmung der tellurigen Säure in Gegenwart von Haloidsalzen [1]). — Die titrimetrische Bestimmung der tellurigen Säure mit Permanganat direkt in schwefelsaurer Lösung ausgeführt, gibt ungenügende Resultate. Dagegen läßt sich die Permanganatmethode exakt ausführen, wenn man die *alkalische* Lösung zuerst mit überschüssigem Permanganat versetzt und zu dieser Lösung nach einiger Zeit überschüssige Oxalsäure hinzufügt. Man säuert alsdann schwach mit Schwefelsäure an und titriert den Überschuß an Oxalsäure zurück. Verfasser haben weiterhin geprüft, ob sich diese Methode auch eignet bei Gegenwart von Haloidsalzen. Es zeigte sich, daß sich bei Gegenwart von Chlor und Brom, besonders wenn man nach dem Zusatz von Schwefelsäure Manganchlorür zusetzt, gute Resultate auf dem angegebenen Wege erreichen lassen. Die Methode läßt sich jedoch nicht bei Gegenwart von Jodiden anwenden, da bei dem Zusatz von Permanganat gleichzeitig Jod in Freiheit gesetzt wird, welches durch Oxalsäure nicht in Jodwasserstoff zurückverwandelt wird, so daß man hier einen höheren Oxydationswert erhält. Dagegen läßt sich hier sehr gut mit arseniger Säure zurücktitrieren. *Mr.*

---

[1]) Amer. J. of Science [4] 8, 122—126; Zeitschr. anorg. Chem. 21, 405—409.

Stickstoff. Argongruppe.

G. Dean. Das Atomgewicht von Stickstoff[1]. — Nachdem ein summarischer Überblick über die früheren Arbeiten, die dasselbe Thema betreffen, gegeben ist, leitet Verfasser als mittleren Wert für das Atomgewicht des Stickstoffs die Zahl 14,034 ab; doch führt er an, daß die Werte nach chemischen Methoden bei verschiedenen Forschern von 13,975 (Pelouze) bis 14,05 (Stas) schwanken. Das Verhältnis der Dichten von Sauerstoff und Stickstoff wurde von Lord Rayleigh und Leduc zu 16:14,003 bestimmt. Da diese Differenz zu groß, so hat Verfasser eine neue Bestimmung ausgeführt. Es wurde bei einer gegebenen Menge Cyansilber das Verhältnis desselben zu der Menge Bromkalium ermittelt, die zur völligen Fällung des darin enthaltenen Silbers nötig ist. Das Cyanid wurde entweder mit Salpetersäure oder mit Schwefelsäure zersetzt. Das Verhältnis zwischen reinstem Silber und Bromkalium wurde sorgfältig bestimmt. Das Verhältnis Ag : AgCN wurde gefunden 107,93 : 133,962, wo CN = 26,032 und N = 14,031, wenn C = 12,001 ist. *Tr.*

Walther Hempel. Über die Absorption des Stickstoffs[2]. — Verfasser hat ein mit P_2O_5 getrocknetes Gemisch von Stickstoff und Argon mit verschiedenen Absorptionsmitteln in geschlossenen, schwer schmelzbaren Röhren bei der höchsten Temperatur eines Verbrennungsofens zusammengebracht. Berücksichtigt wurden hierbei Mg, Li, Mg + CaO, CaO + Na, Mg + CaO + Na und Mg + CaO + Li. Als bestes Absorptionsmittel für Stickstoff erwies sich ein Gemisch von 1 g fein verteiltem Magnesium, 5 g grob gepulvertem, frisch ausgeglühtem CaO und 0,25 g Natrium. Das Natrium gibt man in 1 bis 2 mm langen Stückchen dem Absorptionsmittel bei. *Tr.*

L. Hiltner. Über die Assimilation des freien atmosphärischen Stickstoffs durch in oberirdischen Pflanzenteilen lebende Mycelien[3]. — Verfasser hatte früher in Gemeinschaft mit Nobbe gezeigt, daß nicht nur solche Pflanzen den freien atmosphärischen Stickstoff zu assimilieren vermögen, welche durch Bakterien oder nahe verwandte Organismen erzeugte Wurzelknöllchen besitzen, wie die Leguminosen, Erlen und Eläagnaceen, sondern daß auch die Coniferengattung Podocarpus, die eine echte endotrophe

[1] Chem. News 80, 279. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 21, 19—20. — [3] Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. [2] 5, 831—837.

Mykorhiza besitzt, diese Fähigkeit aufweist. Verfasser hat nun versucht, ob der Taumellolch durch sein symbiotisches Verhältnis zu einem Pilz nicht vielleicht stickstoffsammelnd wirken könne und suchte gleichzeitig die Frage zu entscheiden, ob auch ein in oberirdischen Pflanzenteilen lebendes Mycel den Stickstoff der Luft zu binden vermöge, was denn auch durch entsprechende Versuche mit Lolium temulentum und Lolium italicum bestätigt wurde. Verfasser meint, daß bei Verwendung von humosem Boden als Nährmedium die Stickstoffaufnahme des Taumellolches noch erheblich größer sich gestalten dürfte. *Tr.*

Maquenne und Roux. Beobachtungen über die Bestimmung des Stickstoffs nach dem Kjeldahlverfahren [1]). — Bekanntlich setzt man, nachdem man bei dem modifizierten Kjeldahlverfahren mit Schwefelsäure unter Zusatz von Quecksilber die Substanz zerstört hat, Natriumsulfid hinzu, um etwaige Mercuriammonverbindungen zu zerstören. An Stelle des Natriumsulfids, das nach Ansicht des Verfassers seinen Zweck nicht völlig erfüllt, schlägt Verfasser die Verwendung von Natriumhypophosphit vor, welches das Metall absolut vollkommen fällt. Der Gebrauch ist sehr einfach; in die heiße, mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung gibt man das Salz (1 g) und erwärmt eventuell, wenn die Fällung des Metalles nicht sofort eintritt, auf 60 bis 70°. Nach dem Erkalten fügt man Ätznatron und Bimsstein hinzu und destilliert in bekannter Weise. Das Austreiben des Ammoniaks ist nach einer halben Stunde beendigt. Die Resultate sind genau und stimmen mit denjenigen, die man mit Natronkalk erhält, überein, sind aber meist ein wenig höher als bei Verwendung von Na_2S. Die Verwendung von Zink, um das Sieden der alkalischen Flüssigkeit zu regulieren, gibt keine richtigen Resultate wegen der reduzierenden Wirkung, welche das Metall auf die in der Natronlauge enthaltenen Nitrate ausübt. *Tr.*

L. Maquenne und E. Roux. Beobachtungen bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl [2]). — Am schnellsten ist nach den Verfassern 0,5 bis 1 g Substanz mit Zusatz von 0,5 g Quecksilber und 3 g Kaliumsulfat aufzuschließen. Nach eingetretener Farblosigkeit der Flüssigkeit muß man noch eine halbe Stunde weiter kochen. Um Quecksilber abzuscheiden, wird 1 g Natriumhypophosphit der übergespülten sauren Flüssigkeit zugesetzt. Quecksilber fällt dann momentan aus. Zum Regulieren des Siedens

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 312—314. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. 4, 145—149; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1295.

nehme man nicht Zink, sondern geglühten Bimsstein. Bei der Berechnung ist der Stickstoffgehalt der angewandten Säure stets zu berücksichtigen. In reiner konzentrierter Handelsschwefelsäure fanden Verfasser in 20 ccm bis 3,65 mg Ammoniak. Wendet man Lackmus als Indikator an, so ist die durch Neutralisierung der Lauge entbundene CO_2 unschädlich zu machen. Zu diesem Zwecke ist der Hals des Destillationskolbens verengt; die Lauge läßt man über Bimssteinstücke, die in einem Drahtnetz eingehängt sind, laufen. Durch diese wird die CO_2 gebunden und werden diese später durch das Kondensationswasser in die nunmehr alkalische Flüssigkeit ausgewaschen. *Tr.*

B. L. Hartwell und H. J. Wheeler. Über einen möglichen Irrtum bei der Bestimmung von Stickstoff in Nitraten, der durch Unreinheiten des reduzierten Eisens veranlaßt wird [1]). — Verfasser bestätigt die Beobachtung von Brandt [2]), daß ein als reines reduziertes Eisen aus Deutschland bezogenes Präparat bei einem Versuche nach der modifizierten Ulschmethode eine Fehlerquelle von 0,30 bis 0,35 Proz. verursachte. Nach den Verfassern läßt sich die den Fehler bedingende Verunreinigung des Eisens, die Brandt für eine organische Stickstoffverbindung hält, beseitigen, wenn man das Eisen in einem Wasserstoffstrome erhitzt. Verfasser warnen daher davor, das als chemisch rein gekaufte Eisen direkt als rein anzunehmen, wenn es zur Ulschmethode Verwendung findet. *Tr.*

F. P. Veitch. Notiz über die Stickstoffbestimmung in Nitrate enthaltenden Düngemitteln [3]). — Von Fields ist eine Modifikation der Gunningmethode beschrieben, bei der Kaliumsulfid an Stelle von Kaliumsulfat und Natriumthiosulfat vorgeschlagen wird. Verfasser hat nun diese Methode so modifiziert, daß sie sehr befriedigende Resultate liefert. Zu dem Nitrat gibt er 35 bis 40 ccm Schwefelsäure, die 35 g Salicylsäure pro Liter enthält, läßt stehen, bis das Nitrat gelöst ist, gibt 5 bis 6 g Kaliumsulfid hinzu und erhitzt unter allmählicher Steigerung der Flamme, bis alles klar ist. Nach dem Abkühlen destilliert man in der üblichen Weise. Es ist zweckmäßig, etwas mehr Schwefelsäure, als bei der Gunningmethode vorgeschrieben ist, zu verwenden; die Digestionszeit betrug $1^1/_2$ Stunde. Diese Modifikation gibt gute Resultate, erfordert weniger Chemikalien und weniger Aufmerksamkeit als die Gunningmethode, aber etwa $^1/_4$ Stunde längeres Digerieren. *Tr.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 468—469. — [2]) Siehe S. 444. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1094—1095.

L. Brandt. Über eine Fehlerquelle bei der Stickstoffbestimmung im Chilisalpeter nach Ulsch[1]). — Um nach dieser Methode die Salpetersäuremenge zu bestimmen, destilliert man bekanntlich das Ammoniak, das durch Reduktion des Salpeters mit Eisen und Schwefelsäure erhalten wird, ab, fängt es in vorgelegter titrierter Schwefelsäure auf und titriert dann zurück. Bei einem blinden Versuche, der mit 5 g Ferrum hydrogenio red. puriss. ausgeführt wurde, ergab sich jedoch beim Zurücktitrieren der vorgelegten Schwefelsäure eine Differenz, die etwa 0,04 g N entsprach. Dies würde bei Anwendung von 5 g Salpeter einem Fehler von 0,8 Proz. entsprechen. In welcher Form dieser Stickstoff in dem reduzierten Eisen enthalten war, ließ sich nicht mit Sicherheit ermitteln, doch bildete sich Cyankalium, als das fragliche Eisen mit wenig metallischem Kalium erhitzt wurde. *Tr.*

Th. Knösel. Verwendung und Verwertung gewisser Arten von Ablagerungen (Schlick) zu Düngezwecken. [D.R.-P.Nr. 101238][2]). — Schlick, der sich an gewissen Stellen in großen Ablagerungen vorfindet, wird mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit soviel Thomasschlackenmehl oder Phosphoritmehl verrührt, daß die Mischung sich stark erhitzt und nach einiger Zeit eine trockene Masse entsteht. Bei dem Mischprozeß wird der Stickstoff des Schlicks in schwefelsaures Ammoniak übergeführt und die organische Substanz leichter löslich gemacht und das Phosphat aufgeschlossen, wobei viel Wasser verdampft und der Rest des Wassers von dem sich bildenden Calciumsulfat oder Gips gebunden wird. *Op.*

L. Sternberg. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus den bei der Melasseentwickelung oder der Gewinnung von Alkohol aus der Melasse sich ergebenden Abfalllaugen. [D. R.-P. Nr. 105638][3]). — Die auf 30° B. eingedickte Lauge wird mit einem geeigneten Träger (Koks) vermischt und in Gegenwart von mit Dampf gemischter Luft anfangs gemäßigten, allmählich gesteigerten, aber Rotglut nicht erreichenden Temperaturen unterworfen. Aus den sich ergebenden Gasen wird das Ammoniak in geeigneter Weise (z. B. mit Hilfe von Schwefelsäure) abgeschieden. *Op.*

A. Hantzsch und F. Sebaldt. Über den Zustand des Ammoniaks in wässerigen Lösungen vergl. diesen JB., S. 294[4]). *Bdl.*

E. C. Franklin und C. A. Kraus. Einige Eigenschaften von flüssigem Ammoniak[5]). — Von allen bekannten Flüssigkeiten hat

[1]) Chemikerzeit. 23, 22. — [2]) Patentbl. 20, 79. — [3]) Daselbst, S. 874. — [4]) Vergl. auch Konowalow, dieser JB., S. 295. — [5]) Amer. Chem. J. 21, 8—14.

das flüssige Ammoniak die meiste Analogie mit dem Wasser. Es nähert sich sehr dem Wasser in seiner Eigenschaft, Elektrolyte zu dissoziieren, einige Salze leiten in ammoniakalischer Lösung ebensogut wie in wässeriger Lösung. Auch spielt es bei vielen Salzen eine ähnliche Rolle wie das Kristallwasser. Für eine Substanz von so einfacher Zusammensetzung sind die kritische Temperatur und kritischer Druck und selbst der Siedepunkt bemerkenswert hoch. Seine spezifische Wärme ist fast so groß wie diejenige des Wassers, während seine molekulare konstante Erhöhung niedriger ist als bei irgend einer anderen Substanz, von der bisher Messungen gemacht sind. In der Unfähigkeit, Sulfate und Sulfite zu lösen, unterscheidet es sich vom Wasser. Die latente Verdampfungswärme berechnet sich zu 358 Kal. Die molekulare Siedepunktserhöhung ergab rund 3,4, nach Goodwin ist die Dielektrizitätskonstante des Ammoniaks 20, während die durch Berechnung gefundene molekulare Assoziation des Ammoniaks einen Wert ergab, der das flüssige Ammoniak zwischen Wasser und den Alkoholen einreiht. *Tr.*

Ugo Alvisi. Verfahren zur Darstellung von Ammoniumperchlorat aus Natriumperchlorat und Ammoniumnitrat. [D. R.-P. Nr. 103993][1]). — Nach Schloesing wird Ammoniumperchlorat durch Umsetzung von Natriumperchlorat mit Ammoniumchlorid gewonnen. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß mit dem Ammoniumperchlorat zugleich Kochsalz niederfällt. Nach vorliegender Erfindung wird zur Umsetzung mit Natriumperchlorat das Ammoniumnitrat verwendet, wodurch die Verunreinigung des ausfallenden Ammoniumperchlorats durch fremde Salze vermieden wird. *Op.*

F. D. Chattaway und J. P. Orton. Modifizierte Formen von Apparaten zur Bestimmung von Halogenen und von Ammoniak[2]). — Der Apparat zur Halogenbestimmung besteht aus einem Kölbchen mit eingeschliffenem Stopfen, der einerseits das Einleiten von CO_2, andererseits die Verbindung mit dem Absorptionsapparate ermöglicht. Als Absorptionsapparat dient ein U-Rohr, das noch mit einer Ente verbunden ist, als Absorptionsflüssigkeit Jodkalium. Alle Verbindungen sind Glasschliffe. Die Destillation erfolgt im CO_2-Strome. Es ist zweckmäßig, zu dem im Absorptionsrohre befindlichen Jodkalium etwas fein gepulvertes $CaCO_3$ zuzufügen. Das U-Rohr kühlt man durch Eintauchen in Wasser, die Ente durch feuchtes Filtrierpapier. Der für Ammoniak bezw. Nitrate

[1]) Patentbl. 20, 567. — [2]) Chem. News 79, 85—86.

oder Nitrite dienende Apparat ist eine Modifikation von Harcourts Apparat[1]). Die Enden der Röhren sind schräg abgeschnitten und, mit Ausnahme des Trichterrohres, mit einer seitlichen Öffnung versehen. Im Stopfen des Absorptionsgefäßes befindet sich ein mit Glasperlen gefülltes und mit Salzsäure beschicktes Trichterrohr. Der Apparat selbst besteht aus zwei Kolben, von denen der eine zur Wasserdampfdestillation, der andere zur Aufnahme der alkalischen Flüssigkeit dient. Der zweite Kolben steht mittels Kühler in Verbindung mit dem Absorptionsgefäß, in dessen Stopfen das Trichterrohr sich befindet. *Tr.*

Lubberger. Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks im Gaswasser und im abgetriebenen Gaswasser[2]). — Die Prüfung des Ammoniaks im Gaswasser mit Spindel ist ungenau, die Destillationsmethode genau, aber zu zeitraubend, desgleichen eignet sich zur Bestimmung des Ammoniaks weder das Knublauchsche Titrierverfahren, noch der Knublauchsche NH_3-Prober. Im Gaswasser ist direkt titrierbares und gebundenes NH_3 enthalten. Letzteres ist bei jeder Anstalt konstant und man erhält es, wenn man 10 ccm Gaswasser mit Kalk destilliert, das Destillat in $^1/_2$-Normalsäure auffängt und mit Lauge zurücktitriert, ferner noch, auf 200 bis 300 ccm verdünnte, weitere 10 ccm Gaswasser unter Zusatz von Methylorange direkt titriert. Die Differenz zeigt das gebundene NH_3 an. Diese Konstante stellt man durch zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Bestimmungen fest und addiert sie der direkten Bestimmung. Um im Abwasser NH_3 zu ermitteln, schüttelt man etwa 200 ccm mit drei nußgroßen Stücken gebrannten Kalkes bis zur tiefbraunen Färbung und titriert 50 ccm des abgekühlten filtrierten Wassers bis zum Umschlage in Hellgelb mit Säure. Die dem gelösten Kalk entsprechende Säuremenge ist für jede Anstalt durch Destillation als Konstante zu bestimmen und abzuziehen. *Tr.*

F. Chevalet. Zur Bestimmung der Kohlensäure in Ammoniakwässern[3]). — Ein Apparat, ähnlich dem Geißlerschen CO_2-Apparate, wird im Hauptgefäße mit angesäuerter Kupferchlorürlösung beschickt. Aus dem sonst als Säurebehälter dienenden Ansatzrohre läßt man das Ammoniakwasser dann einfließen, erwärmt leicht und findet die Kohlensäure aus der Gewichtsabnahme des gewogenen Apparates. Schwache Ammoniakwässer enthalten relativ am meisten Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. *Tr.*

[1]) Chem. Soc. J. 15, 385. — [2]) J. f. Gasbel. 42, 1—4. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. 4, 295—296; Ref. Chem. Centr. 70, II, 847.

W. Winkler. Die Bestimmung des Ammoniaks, der Salpeter- und salpetrigen Säure in den natürlichen Wässern[1]). — Zur Bestimmung des Ammoniaks gibt man 100 ccm des zu prüfenden Wassers und 100 ccm ammoniakfreies destilliertes Wasser in je eine Flasche, fügt dann in beiden Fällen 2 bis 3 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Seignettesalzlösung zu und ebensoviel Neßlersches Reagens und titriert das mit Neßlers Reagens versetzte destillierte Wasser nun mit einer Ammoniumchloridlösung, die man aus einer Bürette so lange zufließen läßt, bis die Färbung in beiden Flaschen die gleiche ist. Von der Chlorammonlösung entspricht jedes Kubikcentimeter 0,1 mg NH_3. Der Zusatz von Seignettesalz macht eine vorherige Beseitigung der Calcium- und Magnesiumsalze aus dem zu prüfenden Wasser unnötig. Zur Bestimmung der Salpetersäure gibt man 10 ccm des zu prüfenden Wassers in ein 50 ccm-Kölbchen, in ein gleich großes Kölbchen dann 10 ccm destilliertes Wasser. In beide Kölbchen bringt man dann 1 ccm einer 2 proz. Lösung von schwefelsaurem Brucin und je 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Das nitrathaltige Wasser wird hierdurch gelb gefärbt, während die andere Flüssigkeit farblos bleibt und nun noch heiß mit einer Kaliumnitratlösung (1 ccm = 0,1 mg N_2O_5) so lange versetzt wird, bis die Färbung in beiden Kölbchen dieselbe ist. Organische Substanzen im Wasser scheinen keinen großen nachteiligen Einfluß auf die Bestimmung auszuüben. Enthält das Wasser jedoch Ferrosalze, so oxydiert man dieselben mit Permanganat. Mittels der genannten Titrationsmethode wird aber mit der Salpetersäure auch gleichzeitig die salpetrige Säure bestimmt. Bei genaueren Analysen oxydiert man vorher die letztere zu Salpetersäure mittels Permanganat, bestimmt die Gesamtsalpetersäure und zieht dann die auf Salpetersäure umgerechnete Menge der salpetrigen Säure ab. Um die salpetrige Säure zu ermitteln, säuert man mit 20 ccm 10 proz. HCl 100 ccm des event. vorher filtrierten Wassers an, fügt 2 bis 3 ccm Stärkelösung hinzu und gibt nach und nach, um durch die Kohlensäureentwickelung die Luft zu verdrängen, Kaliumbicarbonat (5 g) dazu. Sobald etwa 4 g des letzteren zugesetzt sind, wirft man ein Körnchen Jodkalium und den Rest des Bicarbonats zu der Flüssigkeit und titriert dann mit einer stark verdünnten Natriumthiosulfatlösung das Jod. *Tr.*

L. W. Winkler. Die Bestimmung des Ammoniaks, der Salpeter- und salpetrigen Säure in den natürlichen Wässern[2]). —

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 454—455. — [2]) Daselbst, S. 541.

Die an anderer Stelle schon beschriebene Methode zur Bestimmung des Ammoniaks mittels Neßlers Reagens gelingt nur dann, wenn man letzteres aus Mercurijodid darstellt. Ferner bemerkt Verfasser noch, daß, wenn das zu prüfende Wasser so hart sein sollte, daß mit Seignettesalzlösung ein Niederschlag entsteht, man das Wasser mit ammoniakfreiem, destilliertem Wasser vorher verdünnen muß. *Tr.*

Maercker. Zur Ammoniakbestimmung in Ammonsuperphosphaten[1]. — Es wird vorgeschlagen, die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Ammonsuperphosphaten und sonstigen Mistdüngern, in denen Stickstoffammoniak garantiert wird, in einen bestimmten Teil der Lösung, die man durch Ausschütteln von 20 g Substanz im Literkolben wie bei der Bereitung der Superphosphatlösung gewinnt, mit Magnesia auszuführen. Der so bestimmte Stickstoff ist als wasserlöslicher Ammoniakstickstoff zu bezeichnen. Dieser vom D. A. gemachte Vorschlag wird einstimmig angenommen. *Tr.*

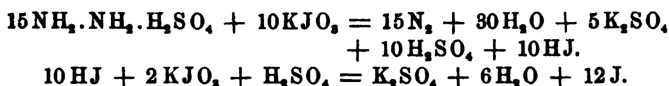
C. A. Lobry de Bruyn. Über freies Hydrazin[2]. — Ein Schüler des Verfassers hat auf dessen Veranlassung das Verhalten des freien Hydrazins gegen verschiedene Stoffe geprüft. Natrium liefert damit unter Wasserstoffentwickelung ein weißes Pulver, in Berührung mit Luft explodiert dieses Pulver heftig und verhält sich infolgedessen wie ein Natriumderivat des Hydroxylamins. Weißer Phosphor läßt eine schwarze Substanz entstehen. Eine Benzollösung von Chlorkohlenoxyd reagiert heftig damit, und es ist bis jetzt noch nicht entschieden, ob die von Curtius und Heydenreich entdeckten Substanzen, Carbohydrazid oder Bishydrazicarbonyl, hierbei entstehen. Trockene Kohlensäure und Schwefeldioxyd geben weiße, zum Teil schon untersuchte Körper; in gleicher Weise reagiert N_2O. Es sollen noch weitere Substanzen in ihrem Verhalten zum freien Hydrazin studiert werden. *Tr.*

Enrico Rimini. Neue Methode zur Bestimmung des Hydrazins[3]. — Verfasser bespricht zunächst die verschiedenen bisher vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung des Hydrazins und seiner Salze, von denen die einen gasometrisch, andere volumetrisch sind, alle aber auf die stark reduzierende Eigenschaft des Hydrazins begründet sind. Die vom Verfasser beschriebene

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 52, 81—82. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 297—298. — [3]) Gazz. chim. ital. 29, I, 265—269.

neue Methode beruht auf einer Umsetzung des Hydrazins mit Jodsäure, die im Sinne der folgenden Gleichungen stattfindet:



$$15\,NH_2.NH_2.H_2SO_4 + 10\,KJO_3 = 15\,N_2 + 30\,H_2O + 5\,K_2SO_4 + 10\,H_2SO_4 + 10\,HJ.$$

$$10\,HJ + 2\,KJO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 6\,H_2O + 12\,J.$$

Die Methode wird wie folgt ausgeführt. Man fügt zu einer bestimmten Menge Hydrazinsalz eine beliebige Menge Jodat, erwärmt auf direktem Feuer, bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist, was in wenigen Minuten erreicht ist, titriert alsdann nach kurzem Erkalten und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das Jodat mit Hyposulfit. Auch Bromat reagiert mit Hydrazin, aber nur in der Wärme, während Chlorat überhaupt nicht reagiert. Verfasser wendet sich zum Schlusse noch gegen die von Vitali für die Umsetzung zwischen Hydrazinsalz und Kaliumbromat aufgestellte Gleichung, die mit den Versuchsergebnissen des Verfassers nicht in Einklang zu bringen ist. *Tr.*

A. Ssabanejew. Über einige unorganische Salze des Hydrazins und die Gewinnung der Stickstoffwasserstoffsäure[1]. — Sämtliche Formeln der angeführten Salze werden durch Beleganalysen bestätigt. Die Salze sind alle in Wasser leicht löslich und werden aus der Lösung erhalten durch Verdunstenlassen ohne zu erwärmen entweder an der Luft oder im Exsiccator mit oder ohne Luftverdünnung über Schwefelsäure. *Dithionsaures Hydrazin*, $N_2H_4H_2S_2O_6$ (polymer mit NH_2SO_3H), erhalten aus schwefelsaurem Hydrazin und dithionsaurem Baryum, kristallisiert in langen Nadeln, die sich leicht unter SO_2-Entwickelung zersetzen; es hinterbleibt dann schwefelsaures Hydrazin und große Kristalle vom neutralen Salz $(N_2H_4)_2H_2S_2O_6$, das auch direkt erhalten werden kann, wenn das schwefelsaure Hydrazin vorher mit Hydrazinhydrat neutralisiert wird. *Amidosulfosaures Hydrazin.* Amidosulfosaures Baryum und saures oder besser neutrales schwefelsaures Hydrazin ergeben im Exsiccator Kristalle der Amidosulfosäure und einen nur schwer zu einer kristallinischen Masse erstarrenden Sirup des Salzes $NH_2HSO_3N_2H_4$. Das saure Salz konnte nicht erhalten werden. *Unterphosphorsaures Hydrazin.* Außer dem schon früher[2] vom Verfasser beschriebenen Salze $N_2H_4H_4P_2O_6$ wurden erhalten das Salz $(N_2H_4)_2H_4P_2O_6$ durch Neutralisation der Unterphosphorsäure mit Hydrazinhydrat (Indikator: Methylorange) in großen Nadeln und das Doppelsalz

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 69—76. — [2]) Daselbst 30, 412; JB. f. 1898, S. 428.

$N_2H_4NH_3H_4P_2O_6$ durch Neutralisation des sauren Salzes mit Ammoniak in kleinen Nadeln. *Schwefligsaures Hydrazin.* Durch Einleiten von schwefliger Säure in eine wässerige Lösung von Hydrazinhydrat wurde durch Auskristallisieren im Vakuum oder in SO_2-Atmosphäre oder auch durch Fällen mit Alkohol, eine kristallinische Masse der Formel $(N_2H_4)_2H_2S_2O_5$ erhalten. Durch Neutralisation der wässerigen Lösung der letzteren mit Hydrazinhydrat konnte auch das Salz $(N_2H_4)_2H_2SO_3$ erhalten werden. Beide oxydieren sich leicht an der Luft zu den entsprechenden schwefelsauren Salzen. *Salpetersaures Hydrazin.* Das neutrale Salz, von Curtius[1]) aus kohlensaurem Hydrazin und HNO_3 dargestellt, wurde erhalten durch Neutralisation von Hydrazinhydrat und HNO_3 (Indikator: Lackmus), und genauer untersucht. Aus Wasser kristallisiert es in prismatischen Kristallen und aus Alkohol in Nadeln, es schmilzt bei 69°, verflüchtigt sich ein wenig bei 140°; doch kann es noch bis 300° unverändert erhitzt werden. Auf freiem Feuer erhitzt, verpufft es, auch konzentrierte H_2SO_4 zersetzt es schon bei —5° unter Entwickelung von Stickoxyden, während verdünnte H_2SO_4 beim Erwärmen Stickstoffwasserstoffsäure liefert. Mit PCl_5 verrieben verpufft es unter Bildung von $N_2H_4.2HCl$. Verfasser gelang es auch, das saure Salz der Formel $N_2H_4(HNO_3)_2$ zu erhalten, indem er $Ba(NO_3)_2$ auf $N_2H_4H_2SO_4$ einwirken ließ oder durch Versetzen von Hydrazinhydrat mit der Hälfte der zur Neutralisation erforderlichen Menge HNO_3. Es kristallisiert in Nadeln, die, mit absolutem Alkohol behandelt, ins neutrale Salz übergehen. Es zersetzt sich in Lösungen, die über 50 Proz. enthalten, ebenso beim Erhitzen auf 80°, doch schmilzt es beim schnellen Erhitzen bei 103° unzersetzt. In gut schließenden Glasgefäßen kann es unbeschränkte Zeit aufbewahrt werden. Bei der Zersetzung, die besonders genau untersucht ist, tritt stets *Stickstoffwasserstoffsäure* auf und kann dies Verhalten zur Darstellung der letzteren für Demonstrationszwecke Verwendung finden, indem dazu $N_2H_4H_2SO_4$ mit HNO_3 1,3 erwärmt und das Gas in salpetersaures Silber geleitet wird. *Lj.*

S. Tanatar. Eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure[2]). — Die Säure entsteht bei der Einwirkung von NCl_3 auf Hydrazin. Als Verfasser eine 3,3 proz. Lösung von Chlorstickstoff in Benzol mit einer kalten wässerigen Lösung von Hydrazinsulfat unter öfterem Umschütteln aufeinander reagieren ließ, die wässerige

[1]) J. pr. Chem. [2] 39, 27; JB. f. 1889, S. 1091. — [2]) Ber. 32, 1399—1400; J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 383—386.

Lösung mit NaOH genau neutral machte und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ein Viertel der Flüssigkeit abdestillierte, gab das saure Destillat mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von AgN_3. Die Ausbeute betrug 5 bis 6 Proz. der theoretischen Menge. Bessere Resultate erhielt Verfasser, als er Chlorstickstoff auf freies Hydrazin wirken ließ, indem er in alkalischer Lösung arbeitete und nach etwa zweistündiger Einwirkung die mit H_2SO_4 angesäuerte Flüssigkeit destillierte. Die Ausbeute erreichte 36 Proz. der theoretischen. Verfasser glaubt, daß die genannte Methode im großen noch bessere Ausbeute ergeben dürfte, da Nebenprodukte, wie Stickstoff, in auffallender Menge nicht entstehen. *Tr.*

Ad. Jouve. Über eine Hydroxylaminsynthese [1]). — Stickoxyd und Wasserstoff können sich unter gewissen Bedingungen gemäß der Gleichung $NO + H_2 = NH_2OH$ umsetzen. Ein mit Platinmohr oder platiniertem Bimsstein beschicktes, in einem Paraffinbade befindliches Rohr wurde mit Stickoxyd gefüllt und dann ein der Gleichung entsprechendes Gemenge Blase für Blase durchgeleitet, indem man dafür sorgt, daß NO immer in geringem Überschusse vorhanden ist. Wenn das Gasgemisch den ganzen Apparat erfüllt, erhitzt man auf 100° und läßt die Temperatur so langsam wie möglich bis 115 bis 120° steigen. Das Reaktionsprodukt wird in HCl gesammelt, die Säure dann mit NH_3 neutralisiert und das Hydroxylaminsalz vom Ammonsalz durch Alkohol getrennt. Die Ausbeute ist sehr schlecht und ist die Reaktion nur eine intermediäre Phase der Einwirkung von H auf NO, die sonst zu Ammoniak und Wasser führt. *Tr.*

S. Tanatar. Zur Kenntnis des Hydroxylamins [2]). — Nach Haber wirkt Hydroxylamin in alkalischer Lösung auf Eisenoxydulhydrat oxydierend, während in saurer Lösung umgekehrt Eisenoxydsalze durch Hydroxylaminsalze reduziert werden. Verfasser zeigt nun, daß auch in saurer Lösung Hydroxylamin leicht oxydierend wirken kann. Sättigt man eine Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat bezw. Sulfat mit SO_2, so entsteht saures Ammonsulfat, wenn man die in einem verschlossenen Glase befindliche Lösung nach dem Stehen über Nacht abdampft. $H_2SO_3 + NH_3O.HCl = NH_4.HSO_4 + HCl$. Zerriebenes PCl_5 führt trockenes, fein zerriebenes Hydroxylaminchlorhydrat beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Salmiak über. In neutraler Lösung wird salzsaures Hydroxylamin durch H_2O_2 in ein Gemisch von nahezu gleichen

[1]) Compt. rend. 128, 435—437. — [2]) Ber. 32, 241—244.

Raumteilen Stickstoff und Sauerstoff verwandelt, in alkalischer Lösung bildet sich hingegen salpetersaures Salz neben Stickstoff und Spuren von Sauerstoff. Auch in saurer Lösung wird etwas Salpetersäure gebildet. Verfasser glaubt, daß die oxydierenden Eigenschaften des Hydroxylamins zugunsten der Ansicht E. Wagners sprechen, wonach Hydroxylamin mit H_2O_2 manche Ähnlichkeit haben soll. *Tr.*

F. Raschig. Zur Kenntnis des Hydroxylamins [1]). — Tanatar beschreibt in der vorstehenden Mitteilung [2]) eine Reaktion, wonach Hydroxylamin in saurer Lösung auch oxydierend wirken könne. Verfasser ist nun der Ansicht, daß es sich bei der Einwirkung von SO_2 auf Hydroxylaminsalz nicht, wie Tanatar meint, um die Bildung von saurem Ammoniumsulfat handle, sondern daß hierbei, wie Verfasser schon vor zwölf Jahren nachgewiesen hat, eine glatte Kondensation zu Sulfaminsäure, NH_2SO_3H, eintritt. Die von Tanatar beim Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit erhaltenen Kristalle dürften daher wohl aus der leicht und schön kristallisierenden Sulfaminsäure bestanden haben, oder falls Tanatar wirklich Ammoniumbisulfat erhielt, könnte dieses sekundär durch nachträgliche Spaltung der Sulfaminsäure unter H_2O-Aufnahme entstanden sein. *Tr.*

S. Tanatar. Zur Kenntnis des Hydroxylamins [3]). — Bezug nehmend auf die Arbeiten von Raschig und von Brühl bedauert Verfasser, die Arbeiten von Raschig über Hydroxylamin übersehen zu haben. Er habe Ammonsulfat in den Händen gehabt, doch sei gewiß primär, wie Raschig schon früher gezeigt hat, Sulfaminsäure entstanden. Da letztere ein Schwefelsäurederivat sei, so könne man doch bei der Einwirkung von NH_2OH auf SO_2 von einem Oxydationsprozeß sprechen. Verfasser wendet sich dann noch gegen Brühl, indem er darauf hinweist, daß dieser ihn mißverstanden habe, da er über die Struktur des Hydroxylamins nichts ausgesprochen habe; es sei, wenn er Hydroxylamin mit Wasserstoffsuperoxyd verglichen habe, nur von einer Analogie im Verhalten, nicht aber der Struktur die Rede gewesen. Wagner schreibe für Hydroxylamin die Strukturformel auch $NH_2:OH$, halte es aber für ein Derivat des Wasserstoffsuperoxyds, $OH.OH$. *Tr.*

J. W. Brühl. Notiz über die Konstitution des Hydroxylamins [4]). — Tanatar hat in einer Mitteilung [5]) „zur Kenntnis

[1]) Ber. 32, 394. — [2]) Daselbst, S. 241. — [3]) Daselbst, S. 1016. — [4]) Daselbst, S. 507—508. — [5]) Daselbst, S. 241.

des Hydroxylamins" verschiedene Reaktionen beschrieben, auf Grund deren er meint, daß dem Hydroxylamin eine gewisse Ähnlichkeit mit H_2O_2 zukomme. Verfasser meint nun, daß die von Tanatar zugunsten dieser Annahme vorgebrachten Tatsachen sich ebensogut mit den Formeln $H_2N.OH$ wie $H_3N.O$ in Einklang bringen ließen. Ferner betont Verfasser, daß es eine ganze Reihe von solchen Verbindungen gäbe, die unter gewissen Umständen oxydierend bezw. reduzierend wirken könnten, z. B. salpetrige Säure, schweflige Säure. Trotzdem wird man aus diesem analogen Verhalten doch nicht auf eine ähnliche Konstitution von Hydroxylamin mit H_2O_2 schließen wollen. Verfasser vertritt dann noch den Standpunkt, daß es für gewisse anorganische Körper, wie den molekularen Stickstoff und N_2O, eine Formel im Sinne der Strukturlehre überhaupt nicht gebe. Hierher dürfte auch das Hydroxylamin gehören. Wolle man dem Hydroxylamin eine Konstitutionsformel zuschreiben, so gebühre ihm auf Grund der spektrochemischen Untersuchungen die Formel $H_2N.OH$ und gesichert sei die grundsätzliche Wesensverschiedenheit des inneren Baues von Hydroxylamin und H_2O_2. *Tr.*

L. Marino. Über die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins [1]). — Bezugnehmend auf eine Arbeit von Tanatar teilt Verfasser mit, daß die anorganischen Oxydationsreaktionen des Hydroxylamins bereits 1895 von Piccini erkannt wurden, indem dieser zeigte, daß Hydroxylamin in schwefelsaurer Lösung V_2O_3 in V_2O_4 überführt. Ähnliche Versuche hat Verfasser ausgeführt an mehreren niedrigen Metalloxyden oder Oxyden von Nichtmetallen und stellt eine nähere Beschreibung dieser noch nicht völlig abgeschlossenen Versuche in Aussicht. *Tr.*

A. Ssabanejew. Die Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze [2]). — Die vorliegende Arbeit erscheint als Fortsetzung der bereits erschienenen [3]). Zu den acht Fällen der Isomerie der anorganischen Salze obiger Verbindungen werden noch zwei hinzugefügt und ferner sechs Beispiele der Isomerie organischer Salze angeführt, deren es eine weit größere Menge geben muß, die aber bisher in der Literatur keine Berücksichtigung gefunden haben. 9. *Phosphorigsaures Ammoniumhydroxylamin*, $NH_3NH_3OH_3PO_3$, wird dargestellt nach Hofmann [4]) durch Erwärmen gleicher Teile phosphorigsauren Ammoniums,

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 452. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 375—383. — [3]) Daselbst 30, 403; JB. f. 1898, S. 428. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 466; JB. f. 1898, S. 426.

$(NH_3)_2H_3PO_3$ und salzsauren Hydroxylamins in absolutem Alkohol. Gereinigt wird das Salz durch Erwärmen mit Methylalkohol. Im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet verliert es Ammoniak. Es ist isomer mit *phosphorsaurem Ammonium*, $(NH_3)_2H_3PO_4$. 10. *Saures, phosphorigsaures Hydroxylamin*, $NH_3O.H_3PO_3$, wird erhalten aus schwefelsaurem Hydroxylamin und saurem, phosphorigsaurem Baryum, $Ba(H_2PO_3)_2$. Die durchsichtige, sirupöse Masse kristallisiert auch beim längeren Stehen im Exsiccator nicht. Durch Trocknen verliert es nicht an Gewicht. Durch absoluten Alkohol geht es in das Salz $(NH_3O)_2H_3PO_3$ über. Das saure Salz ist isomer mit dem *sauren phosphorsauren Ammonium*, $NH_3H_3PO_4$. Die organischen Salze des Ammoniums, Hydroxylamins und Hydrazins. 1. *Ameisensaures Hydroxylamin*, HCOOH NH_3O, erhalten aus ameisensaurem Baryum und schwefelsaurem Hydroxylamin in Gestalt von sauer reagierenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung oder auch bei längerem Aufbewahren des trockenen Salzes zersetzt sich dasselbe und gibt nicht mehr die Hydroxylaminreaktion. Es ist isomer mit *saurem kohlensaurem Ammonium*, $CO(OH)_2NH_3$. 2. *Essigsaures Hydroxylamin*, $CH_3COOHNH_3O$, wird dargestellt auf analoge Weise. Im Vakuum kristallisiert es in großen Kristallen. Es ist isomer mit *glycolsaurem Ammonium*, $CH_2OHCOOH$ NH_3, welches erhalten wurde aus einer Lösung von äquivalenten Mengen Glycolsäure und Ammoniak. 3. *Saures oxalsaures Hydrazin*, $(COOH)_2N_2H_4$, erhalten durch Neutralisation von Oxalsäure mit Hydrazinhydrat als kleine, in Wasser wenig lösliche Nadeln. Es ist isomer mit *oxaminsaurem Hydroxylamin*, $NH_2COCOOHNH_3O$, welches analog 1 und 2 dargestellt wurde [1]). Es bildet eine in Wasser leicht lösliche, kristallinische Masse. 4. *Saures, bernsteinsaures Hydrazin*, $C_2H_4(COOH)_2N_2H_4$, erhalten durch teilweise Neutralisation von Bernsteinsäure mit Hydrazinhydrat oder aber aus bernsteinsaurem Baryum und schwefelsaurem Hydrazin als große, schön ausgebildete, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Es ist isomer mit *succinaminsaurem Hydroxylamin*, $NH_2COC_2H_4$ $COOHNH_3O$, welches als nicht kristallisierbarer Sirup nach der schon mehrfach erwähnten Methode erhalten wurde [2]). Letzteres geht nach monatelangem Stehen oder auch sofort durch Erwärmen oder Behandeln mit absolutem Alkohol in eine kristallinische Masse, die entsprechende Hydroxamsäure, $NH_2COC_2H_4CONH_2O$,

---

[1]) H. Ost und A. Mente, Ber. 19, 3229; JB. f. 1886, S. 1311. — [2]) Teuchert, Ann. Chem. 134, 139.

über. 5. *Benzoësaures Hydroxylamin*, $C_6H_5COOHNH_3O$, erhalten nach obiger Methode als in Wasser wenig lösliche Kristalle. Es ist isomer mit *salicylsaurem Ammonium*, $C_6H_4OHCOOHNH_3$ [1]). Aus einer heißen Lösung von Salicylsäure in wässerigem Ammoniak kristallisiert das wasserfreie Salz in Nadeln. 6. *Metaamidobenzoësaures Hydroxylamin*, $C_6H_4NH_2COOHNH_3O$, erhalten analog den obigen Salzen [2]) als in Wasser wenig, in Alkohol leichter lösliche Kristalle. Es ist isomer mit *salicylsaurem Hydrazin*, $C_6H_4OHCOOHN_2H_4$, das durch Auflösen eines Überschusses von Salicylsäure in Hydrazinhydrat erhalten wurde. Zum Schlusse der Arbeit weist Verfasser auf die leichte Oxydierbarkeit einer schwefelsauren Hydrazinlösung durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinmoor hin, was bei Leitfähigkeitsbestimmungen mit platinierten Elektroden beobachtet wurde. Die genauere Untersuchung der Frage ergibt, daß die Zersetzung gemäß folgender Gleichung statt hat: $4N_2H_4H_2SO_4 + 5O = 3N_2 + 5H_2O + (NH_4)_2SO_4 + 3H_2SO_4$ [3]). *Lj.*

V. Kohlschütter u. K. A. Hofmann. Unorganische Hydroxylaminverbindungen [4]). — Verfasser haben früher aus Uranylnitrat, Ammoniak und $NH_2OH.HCl$ schöne gelbe Kristalle von der Formel $UO_4H_2(NH_3O)_2(NH_3)_2$ erhalten. Im Anschluß hieran haben sie Alkaliverbindungen des uransauren Hydroxylamins dargestellt, aus denen das Alkali entfernt werden kann, so daß Hydroxylaminuranat regeneriert wird. Hieraus folgern Verfasser, daß das Alkali nicht an die Uransäure, sondern an das sauer wirkende Hydroxylamin gebunden ist. Ähnlich wie hier das uransaure Hydroxylamin als Säure auftritt, vermögen auch Molybdänsäure, Wolframsäure, Vanadinsäure und unterphosphorige Säure mit Hydroxylamin zu Produkten zusammenzutreten, die noch Alkali oder Ammoniak binden können. Das *uransaure Hydroxylamin*, $UO_4(NH_4O)_2 + H_2O$, erhält man fast quantitativ beim Versetzen einer mit Soda fast neutralisierten Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Uranylnitrat. Mit gasförmigem oder alkoholischem Ammoniak bildet dieses grüngelbe Hydroxylaminuranat das gelbe *Ammoniumsalz*, $UO_4(NH_4O)_2(NH_3)_2$. Das *Kaliumsalz*, $UO_4(NH_4O)(NH_3OK) + H_2O$, erhält man, wenn man zu einer Lösung von Uranylnitrat (10 g) und Hydroxylaminchlorhydrat (15 g) in 100 ccm H_2O soviel einer 10 proz. KOH zugibt, bis der

[1]) Cahours, Ann. Chem. 32, 335; Marignac, JB. f. 1855, S. 485. — [2]) Cahours, Ann. Chem. 102, 236. — [3]) Vergl. Petersen, Zeitschr. anorg. Chem. 5, 4; Hofmann u. Küspert, Ber. 31, 64; JB. f. 1898, S. 430. — [4]) Ann. Chem. 307, 314—332.

gelbe Niederschlag sich mit rotgelber Farbe zu einer stark alkalischen Flüssigkeit löst, Alkohol zufügt und stehen läßt. Das Kaliumsalz bildet ein rotgelbes Kristallpulver und wird durch CO_2-haltiges Wasser in Hydroxylaminuranat zurückverwandelt. Analog dem Kaliumsalz erhält man das *Natriumsalz*, $UO_4(NH_4O)(NH_3ONa) + H_2O$, das feine, prismatische Kristalle bildet und in Wasser leichter löslich ist als das Kalisalz. Ein *sekundäres Natriumsalz*, $UO_4(NH_3ONa)_2 + 6H_2O$, konnte aus dem Filtrate der primären Verbindung beim langen Stehen in Form orangeroter Rosetten isoliert werden. Als Verfasser uransaures Hydroxylamin entwässerten, gelangten sie zu einem schwarzbraunen Körper, UO_5N, der mit verdünnter Schwefelsäure ein Gemenge von 2 Vol. N und 1 Vol. N_2O lieferte. Das Entwässern des oben angeführten Kalisalzes führte zu keinem einheitlichen Produkte. Die von den Verfassern untersuchten Verbindungen von Hydroxylamin mit Molybdänsäure schließen sich den früher[1]) beschriebenen Vanadinderivaten an. Gibt man zu einer Lösung von Ammoniummolybdat eine konzentrierte wässerige Lösung von $NH_2OH.HCl$, die mit K_2CO_3 übersättigt ist, und läßt nach Zusatz von Alkohol stehen, so erhält man feine Nadeln von der *Verbindung* $MoO_4H_2(NH_3O)_3(NH_2OK)$, die in wässeriger Lösung durch CO_2 in *Molybdänhydroxylaminsäure* unter Entziehung von Kalium umgewandelt wird. Daß die Molybdänsäure mit der Stickstoffbase in eigenartige Bindung getreten ist, schließen Verfasser aus dem Verhalten des Kaliumsalzes gegen freie Säuren, Eisenchlorid oder Jod, die Stickstoff und NO bezw. N_2O liefern. Ammoniummolybdat, $NH_2OH.HCl$, und 7 proz. wässeriges Ammoniak auf 8° abgekühlt, gaben hellgelbe Kristallkrusten von der Formel $MoO_3(NH_3O)_2NH_3$. Dieses Ammonsalz ist in Wasser schwer löslich und gibt zum Unterschied vom Kaliumsalz mit verdünnten Säuren keine Gasentwickelung. *Tertiäres Hydroxylaminphosphat*, $PO_4H_3(NH_3O)_3$, mit Baryumphosphat und Hydroxylaminsulfat bereitet, gibt mit NH_3 Ammoniumphosphat und freies Hydroxylamin. Das tertiäre *Hydroxylaminarseniat*, $AsO_4H_3(NH_3O)_3$, bildet federförmige Kristalle. *Tr.*

W. Hentschel. Schädlichkeit der Chlorstickstoffdämpfe[2]). — Verfasser fühlt sich zur Warnung vor den schädlichen Einflüssen der Chlorstickstoffdämpfe veranlaßt, da beim längeren Arbeiten mit Chlorstickstofflösungen man leicht die Dämpfe dieses

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **16**, 472; JB. f. 1898, S. 426. — [2]) Ber. **32**, 1878.

flüchtigen Körpers einatmen wird. Verfasser verspürte zunächst an sich keine üblen Folgen, dieselben traten vielmehr erst nach einer halbjährigen Beschäftigung mit solchen Lösungen auf und äußerten sich in Entzündung der Schleimhäute. Die plötzlich auftretende Erkrankung äußerte sich in Stimmverlust, Rötung der Schleimhäute, Fieber, stechenden Schmerzen in den Bronchien und der Heilungsprozeß war sehr langwierig. *Tr.*

F. D. Chattaway und K. J. P. Orton. Die Chemie der sogenannten Stickstoffjodide. I. Teil. *Die Bereitung und Eigenschaften von Stickstoffjodid*[1]. — Sehr gut ausgebildete Kristalle von Stickstoffjodid kann man durch mehrere neue Reaktionen erhalten, am besten aber, wenn man Ammoniak zu einer Lösung von Kaliumhypojodit fügt, die 0,02 g Molekül pro Liter enthält. Die Flüssigkeit, nachdem sie eine halbe Minute klar geblieben, setzt allmählich glänzende Nadeln ab, die kupferfarbig im reflektierten und rot im durchscheinenden Lichte sind. Das spezifische Gewicht der Kristalle ist 3,5, sie sind dichroïtisch und wahrscheinlich orthorhombisch. II. Teil. *Die Einwirkung von reduzierten Agenzien auf Stickstoffjodid* (Chattaway und H. P. Stevens). Das Jod, welches im Stickstoffjodid enthalten ist, verhält sich gegen reduzierende Agenzien (Na_2SO_3, H_2SO_3, As_2O_3, Sb_2O_3, $SnCl_2$, H_2S) wie Chlor, das in einem Hypochlorit enthalten ist. III. Teil. *Die Zusammensetzung des Jodstickstoffs* (Chattaway). Verfasser zeigt, daß, entgegen den sonstigen Literaturangaben, nur ein Jodstickstoff existiert, und daß dieser der Formel $N_2H_3J_3$ entspricht. IV. Teil. *Die Einwirkung des Lichtes auf Jodstickstoff* (Chattaway und Orton). Durch Sonnenlicht und künstliches Licht wird in Ammoniak suspendierter Jodstickstoff in Stickstoff und Jodwasserstoff zersetzt, $N_2H_3J_3 = N_2 + 3HJ$. Gleichzeitig wird eine sehr geringe Menge der Verbindung noch hydrolysiert und NH_3 und Ammoniumhypojodit entstehen, $N_2H_3J_3 + 3H_2O = 2NH_3 + 3HOJ$; $2NH_3 + 3HOJ + NH_3 = 3NH_4OJ$. Ammoniumhypojodit geht dann in NH_4J und Ammoniumjodat über. Ähnlich ist die Zersetzung des Jodstickstoffs, wenn man ihn, in Wasser suspendiert, dem Licht aussetzt. Stickstoff entweicht, Jod, Jodwasserstoff und Ammoniumjodid bilden sich. Gepulvertes Jod, in Ammoniak, dem Licht ausgesetzt, wird zum Teil in Jodstickstoff umgesetzt. V. Teil. *Einwirkung von Alkalihydraten, von Wasser und H_2O_2 auf Stickstoffjodid* (Chattaway und Orton). Selbst bei Ausschluß von Licht wirken wässerige Alkalien rasch zer-

[1]) Chem. News 79, 90—91.

setzend auf Jodstickstoff. Die Hauptreaktion ist eine Hydrolyse gemäß den Gleichungen: $N_2H_3J_3 + 3\,KOH = 2\,NH_3 + 3\,KOJ = 2\,NH_3 + 2\,KJ + KJO_3$. Nebenbei zerfällt ein Teil Jodstickstoff in Stickstoff und HJ. Ähnlich wirken Erdalkalihydroxyde und Ammoniak. Bei Einwirkung von Wasser entsteht HOJ, die mit HJ unter Bildung von Jod reagiert. Durch Basen sowie Jodide und Carbonate wird die Wirkung des Wassers verstärkt. Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung (KOH) zersetzt den Jodstickstoff, es bilden sich dabei Ammoniak, KJ, eine Spur KJO_3, während Sauerstoff mit wenig Stickstoff entwickelt wird. Ähnlich ist die Zersetzung von H_2O_2 ohne Alkali. VI. Teil. *Wirkung von Säuren auf Stickstoffjodid* (Chattaway und Stevens). Verdünnte Säuren bewirken bei in Wasser suspendiertem Jodstickstoff zunächst Hydrolyse unter Bildung von unterjodiger Säure. Die weitere Reaktion ist dann von der Natur der Säure abhängig. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Essigsäure bewirken dann den Zerfall von HOJ in HJ und HJO_3 bezw. Jod und HJO_3. Jodwasserstoffsäure bedingt, wenn sie als Säure angewandt wurde, das Auftreten von Jod, Salzsäure bildet Jodmonochlorid, Blausäure Cyanjodid. Mit Ausnahme von HJ und HCN veranlassen die Säuren bei Stickstoffjodid, je nach ihrer Stärke, auch noch den Zerfall in N und HJ, ähnlich wie das Licht. VII. Teil. *Theorie der Bildung und Reaktionen von Stickstoffjodid* (Chattaway und Orton). Bei der Bildung von Jodstickstoff aus Jod und Ammoniak wird Jod in äquivalente Mengen Jodammon und Ammoniumhypojodit umgesetzt, der größere Teil des letzteren gibt dann Stickstoffjodid, $3\,NH_4OJ = N_2H_3J_3 + NH_4OH + 2\,H_2O$. Ähnlich ist es bei JCl, hier entsteht zunächst Chlorammon und NH_4OJ. Kaliumhypojodit und Ammonik geben NH_4OJ und KOH. Bleibt Jodstickstoff mit Ammoniak in Berührung, so entsteht immer NH_4OJ, dessen Menge mit der Konzentration des Ammoniaks und der Temperatur erhöht wird. Die Bildung des Jodstickstoffs ist daher eine umkehrbare Reaktion. Vielleicht entsprechen dem Jodstickstoff die Formeln $NH_3.NJ_3$ oder $NH_2J.NHJ_2$. Hieran schließt sich noch eine Diskussion, an der verschiedene Fachleute teilnehmen. *Tr.*

Berthelot. Bemerkungen über die Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff [1]). — Als Verfasser die beiden Gase in Gegenwart von Alkali mit dem elektrischen Funken behandelte, war selbst, wenn Sauerstoff im Überschuß vorhanden, zunächst immer

[1]) Compt. rend. 129, 137—139.

nur salpetrige Säure bezw. Nitrit entstanden und geht die salpetrige Säure nur sehr langsam in Stickstoffperoxyd (NO_2) über. Das Kali bindet die salpetrige Säure, bevor der im Überschuß vorhandene Sauerstoff die Bildung von NO_2 bewerkstelligt. Hieraus geht hervor, daß Stickoxyd durch Sauerstoff erst in N_2O_3 und dieses dann erst in N_2O_4 verwandelt wird, nicht aber Stickstoff und Sauerstoff sofort im Sinne $N + O_2 = NO_2$ reagieren, eine Tatsache, die mit den früheren Beobachtungen des Verfassers im Einklange steht. *Tr.*

Edward Divers. Reaktion von Stickoxyd mit Silbernitrat[1]. — Vergl. JB. f. 1898, S. 435. *Tr.*

Harold Baily Dixon und James Dysart Peterkin. Die Einwirkung von Stickoxyd auf Stickstoffperoxyd[2]. — Die Tatsache, daß Lunge und Porschneff eine geringe Expansion beim Mischen von NO mit NO_2 bei 27° fanden, hat die Verfasser veranlaßt, diesen Versuch zu wiederholen, indem sie die Resultate durch gleichzeitige Experimente mit inerten Gasen kontrollierten. Die geringe Veränderung im Volumen der gemischten Gase fanden Verfasser in Übereinstimmung mit den Angaben der obigen Autoren. Als die Expansion bestimmt wurde, wenn Stickstoffperoxyd in andere inerte Gase (N, CO, CO_2) diffundierte, ergaben sich Werte, die mit der theoretischen Expansion für Stickstoffperoxyd, welche man nach der Formel von Gibbs erhält, im Durchschnitt gut übereinstimmen. Verfasser schließen aus ihren Versuchen, daß Stickstoffperoxyd in Anwesenheit von Stickoxyd sich entweder anormal verhält oder in eine begrenzte Verbindung mit Stickoxyd eintritt. Da es sich mit anderen Gasen wie N, N_2O, CO und CO_2 normal verhält, so ist die wahrscheinliche Folgerung, daß es eine Verbindung eingeht. *Tr.*

Edward Divers. Absorption von Stickoxyd bei der Gasanalyse[3]. — Als Absorptionsmittel für NO wird eine starke Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfit empfohlen, die wenig Ätzalkali enthält und das Gas in Form von $Na_2N_2O_2SO_3$ (Hyponitrososulfat) bindet. *Tr.*

G. v. Knorre und K. Arndt. Über die gasanalytische Bestimmung des Stickoxyds[4]. — Als Mischungen von Stickoxyd mit dem dreifachen Volumen Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen durch eine Winklersche Palladiumasbestkapillare geleitet wurden, mißlang eine quantitative Überführung des Stick-

[1] Chem. Soc. J. 75, 83—85. — [2] Daselbst, S. 613—630. — [3] Daselbst, S. 82—83. — [4] Ber. 32, 2136—2141.

oxyds in Ammoniak. Aus den Kontraktionen nach den beiden Gleichungen: $2NO + 5H_2 = 2NH_3 + 2H_2O$ ($C = 3\frac{1}{2}$) und $2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O$ ($C = 1\frac{1}{2}$) ließ sich berechnen, wie viel Prozent des NO jedesmal in NH_3 verwandelt waren. Als ein Gemisch von NO und Wasserstoff bei Hellrotglut durch eine Drehschmidtsche Platinkapillare geleitet wurde, erfolgte die Verbrennung nach der zweiten Gleichung, die Kontraktion betrug dann das anderthalbfache des angewandten Stickoxydvolumens. Um richtige Resultate zu erlangen, ist es jedoch unerläßlich, daß man das Gasgemisch durch die hellrot glühende Platinkapillare vorsichtig und langsam leitet, da sonst Ammoniak entstehen kann. Unter Zugrundelegung der Kontraktionsgleichung: $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$ läßt sich nach dieser angeführten Methode bei einem Gemenge von Stickoxyd und Stickoxydul die Zusammensetzung auch aus der Kontraktion berechnen. Ist x die Anzahl Kubikcentimeter NO, y diejenige von N_2O, V das Volumen des Gemisches, C die Kontraktion, so ergeben sich die Gleichungen: $x + y = V$, $1{,}5x + y = C$ oder $x = 2(C - V)$. Nach diesem Verfahren läßt sich NO neben N, N_2O neben N und NO neben N_2O und N, sowie N_2O neben O bestimmen. *Tr.*

Edward Divers und Tamemasa Haga. Bereitung von Hyponitrit aus Nitrit durch Hydroxylamidosulfonat[1]). — Der Inhalt dieser Arbeit ist im wesentlichen identisch mit demjenigen einer Arbeit, die in gekürzter Form an anderer Stelle[2]) von denselben Autoren publiziert ist. *Tr.*

Edward Divers. Hyponitrite, ihre Eigenschaften und ihre Darstellung durch Natrium oder Kalium[3]). — Vergl. JB. f. 1898, S. 577. *Tr.*

A. Darbon. Zur Praxis der Nitritfabrikation[4]). — Verfasser beschreibt die technische Darstellung des Nitrits. Der gereinigte Chilisalpeter wird in flach gerundeten gußeisernen Schalen auf 400 bis 420° erhitzt und dann trägt man auf 100 Tle. Salpeter in die Schmelze etwa 280 Tle. möglichst reines Blei ein. Das Blei wird in Streifenform angewandt und muß besonders frei von Antimon sein, da selbst geringe Mengen fremder Metalle eine Verpuffung der Charge zur Folge haben können. Ein Überhitzen der Charge muß sorgfältig vermieden werden, da sonst leicht der Kessel durchbrennt. Neben dem Nitrit bildet sich bei diesem Prozesse auch etwas kaustisches Natron, das man am besten

---

[1]) Chem. Soc. J. 75, 77—82. — [2]) Chem. News 78, 313—314; vergl. JB. f. 1898, S. 435. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 95—125. — [4]) Chemikerzeit. 23, 173—174.

mittels Schwefelsäure oder Salpetersäure neutralisiert. Nach dem Lösen der Schmelze in Wasser enthält die Lösung Nitrit, unzersetzten Salpeter, NaOH, welches Bleioxyd gelöst hält, und außerdem finden sich in der Lösung etwaige Verunreinigungen des Salpeters, z. B. NaCl. Man neutralisiert nunmehr zunächst mit Säure. In den meisten Lehrbüchern findet sich die falsche Angabe, daß Nitrit alkalisch reagiere, dies bestätigt sich nicht, sondern es ist in reinem Zustande ganz neutral. Man hebert dann die neutralisierte Lauge vom Unlöslichen ab, dampft sie mittels Dampf ein, bis sie in der Hitze etwa 42 bis 45° Bé. zeigt und läßt kristallisieren. Die Gehaltsbestimmung des Nitrits geschieht mittels Permanganat in schwefelsaurer Lösung. *Tr.*

Edward Divers. Bereitung von reinen Alkalinitriten [1]). — Vergl. JB. f. 1898, S. 576. *Tr.*

Edward Divers. Reduktion von Alkalinitrit durch ein Alkalimetall [2]). — Vergl. JB. f. 1898, S. 576. *Tr.*

J. Boguski. Über die Eigenschaften der Lösungen von Natriumnitrit [3]). — Die praktische Bedeutung des Natriumnitrits für die Herstellung der Diazoverbindungen einerseits und das Interesse andererseits, das dem Studium der Lösungen und dessen Beziehung zur Thermodynamik entgegengebracht wird, veranlassen Verfasser, die Eigenschaften von Natriumnitritlösungen einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Als Ausgangsmaterial dient ihm ein von der Firma Boguski und Meißner hergestelltes 98,4 proz. Präparat, das er durch dreifache Kristallisation aus destilliertem Wasser reinigt. Die Kristalle trennt er von der Mutterlauge und reinigt sie mit Hilfe einer Centrifuge. Durch Titration mit Permanganat stellt er die Reinheit derselben fest. Aus einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung werden verdünnte Lösungen, die voneinander eine Differenz von etwa 5 Proz. besitzen, hergestellt. Von diesen Lösungen werden unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaßregeln mit Hilfe des Piknometers möglichst genaue Bestimmungen des spezifischen Gewichtes gemacht und durch direkte Verdampfung zur Trockne einer gewogenen Menge Lösung in Platinschalen der Prozentgehalt festgestellt. Umstehende Tabelle faßt die Resultate zusammen. — Ferner wurde der Brechungskoeffizient für dieselben Lösungen, die in Glasröhren zur Aufbewahrung eingeschmolzen waren, mit Hilfe des Refraktometers von Pulfrich festgestellt.

[1]) Chem. Soc. J. 75, 85—87. — [2]) Daselbst, S. 87—95. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 543—551.

P = Proz. $NaNO_2$	D^{20^0}	$\frac{\Delta D}{\Delta P}$	1000 PD	$1000 \frac{\Delta (PD)}{\Delta P}$
44,89	1,34509	—	603,8	—
39,71	1,298915	0,00891	515,8	16,98
34,35	1,252686	0,00862	430,3	15,95
29,41	1,212397	0,00815	356,6	14,91
25,42	1,180937	0,00630	300,2	14,13
20,11	1,140090	0,00769	229,2	13,32
16,22	1,111573	0,00990	180,3	12,59
9,998	1,067317	0,00715	106,7	11,81
4,94	1,032805	0,00703	50,9	11,05
2,63	1,017364	0,00668	26,8	10,43
0,00	1,000000	0,00660	0,0	10,19

Nachdem nach der Methode von Gauß eine Korrekturgröße von 10° für die Anzeigen des Nonius des Refraktometers festgestellt war, wurde für reines Wasser der Wert $n = 1{,}33336$ für 20° gefunden, während nach Fraunhofer $n = 1{,}33322$ und nach Baille $n = 1{,}33356$ ist. Es ergab sich aus den Messungen, daß der Zuwachs des Brechungskoeffizienten proportional demjenigen des Prozentgehaltes der Lösungen ist und daher folgende Gleichung aufgestellt werden konnte: $N_{D\,(20^0\,C.)} = 1{,}33336 + 0{,}0011559\,P$, worin P den Prozentgehalt der Lösung an $NaNO_2$ bedeutet. *Lj.*

E. Orloff. Analyse von Nitriten[1]). Verfasser, der Lunges gasvolumetrische Methode deswegen für ungenau hält, weil auch Nitrate zu NO reduziert werden sollen, beschreibt eine neue Methode, die sich gemäß den folgenden Gleichungen abspielt: $2\,NaNO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + 2\,NO + O + H_2O$; $2\,KJ + O + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2O + J_2$. Zur Ausführung dieser Methode werden 0,1 g Nitrit in 10 ccm 10 proz. Jodkaliumlösung im Lungeschen Gasvolumeter über Quecksilber unter Vermeidung von Luftzutritt eingefüllt. Man gibt dann 25 ccm einer Lösung hinzu, die 1 g As_2O_3 und 5 g Na_2CO_3 zu 200 ccm gelöst enthält, mit Salzsäure neutralisiert und von Kohlensäure durch Erwärmen befreit ist. Alsdann werden noch 2 bis 3 ccm konzentierte reine Salzsäure zugegeben, die anfangs braune Flüssigkeit entfärbt sich, da das Jod durch die arsenige Säure reduziert wird. Das Stickoxydvolumen wird abgelesen und sind die erhaltenen Resultate sehr genau. Die Methode ließe sich auch zur Bestimmung der Nitrose verwenden. *Tr.*

---

[1]) Techniceski Sbornik 1899, S. 29; Ref. Chem. Centr. 70, I, 806.

G. Lunge. Zur Analyse von Nitriten[1]). — Verfasser wendet sich gegen E. Orloff, der die gasvolumetrische Methode des Verfassers als ungenau bezeichnet hat, weil auch beigemengte Nitrate durch die Zersetzung mittels Schwefelsäure über Hg zu NO reduziert werden könnten. Verfasser verwahrt sich nun dagegen, indem er betont, daß er nie seine gasvolumetrische Methode zur Bestimmung von Nitriten bei Gegenwart von Nitraten empfohlen habe. Die Titration der Nitrite mittels Chamäleon, die ausgezeichnete Resultate gibt, ist von Orloff unberücksichtigt geblieben, scheint aber doch jedenfalls einfacher und weniger zeitraubend zu sein, als die von Orloff empfohlene Methode, die dem Verfasser nur in einem Auszuge vorgelegen hat. *Tr.*

A. Wynter Blyth. Die Bestimmung der Nitrite und Nitrate mittels Eisenchlorür[2]). — Bei dem vom Verfasser empfohlenen Apparate können Nitrite und Nitrate einzeln oder zusammen mittels $FeCl_2$ als Stickoxyd bestimmt werden. Der wesentlichste Bestandteil dieses Apparates ist ein Quecksilberventil. Man verbindet das eine Ende eines langen Entwickelungsrohres mit dem seitlichen Tubus der Flasche und läßt das andere Ende unter Quecksilber untertauchen, die Biegung des Entwickelungsrohres liegt 770 mm über der Oberfläche. Die Luft wird aus dem Apparate durch Erhitzen ausgetrieben. Nitrite geben sofort NO, bei Nitraten sind eine bis zwei Minuten hierzu nötig. Alles NO läßt sich aus den Nitraten nur dann erhalten, wenn man den Entwickelungskolben mehrmals evakuiert. Die Resultate sind genau. *Tr.*

W. J. van Heteren. Notizen über NOCl und seine Verbindungen[3]). — Das nach der Methode von Tilden bereitete Nitrosylchlorid erstarrte, mit einer Kältemischung von fester CO_2 und Alkohol abgekühlt, zu blutroten Kristallen, die bei -65^0 schmolzen. Flüssiges Chlor und flüssiges NOCl lassen sich in allen Verhältnissen mischen. Die Frage nach der Existenz von $NOCl_3$ konnte Verfasser nicht entscheiden. Tröpfelt man $SnCl_4$ in einen großen Überschuß von NOCl, destilliert dann letzteren ab und sublimiert die Verbindung, so erhält man den Körper $SnCl_4 . 2NOCl$, der bei 150° schmilzt. Analoge Verbindungen erhält man mit Antimonpentachlorid und Eisenchlorid. Die Verbindung $2SbCl_5 . 5NOCl$ schmilzt bei 180°, die Verbindung $Fe_2Cl_6 . 2NOCl$ bei 116°. Die letzte Verbindung blieb nach dem Ab-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 369. — [2]) Chem. News 79, 102. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 277—278.

dampfen von NOCl kristallinisch zurück und war entgegen den Angaben von Sudborough nicht sublimierbar. *Tr.*

G. Lunge und E. Weintraub. Über das Verhalten der Untersalpetersäure zu Schwefelsäure und Salpetersäure[1]. — Die Endschlüsse, welche die Verfasser aus ihren Versuchen ziehen, sind die folgenden: Zwischen Schwefelsäure und Untersalpetersäure ist die Reaktion eine umkehrbare, da die entstehende Salpetersäure auf Nitrosylschwefelsäure unter Bildung von Schwefelsäure und Untersalpetersäure reagiert. Es tritt daher ein Gleichgewichtszustand ein, wobei alle vier Körper, Schwefelsäure, Untersalpetersäure, Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure nebeneinander vorhanden sind. Wirkt Schwefelsäure (66° Bé.) auf Untersalpetersäure ein, so bildet sich bei der Hauptreaktion Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure. Wird die Menge der Schwefelsäure im Vergleich zur Salpetersäure sehr gering, so tritt die entgegengesetzte Reaktion ein. Mit wachsendem Wassergehalt nimmt die Affinität der Schwefelsäure zur Untersalpetersäure sehr rasch ab, so daß bei Schwefelsäure (spez. Gew. 1,68) die Einwirkung der Salpetersäure auf Nitrosylschwefelsäure in den Vordergrund tritt. Obwohl die Menge der bei der Reaktion gebildeten Salpetersäure gering ist, so bleibt doch ein Teil der hinzugefügten Untersalpetersäure frei. Bei der praktischen Schwefelsäurefabrikation überwiegt die Schwefelsäure die Salpetersäure so weit, daß fast die sämtliche Untersalpetersäure so gut wie quantitativ als Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure vorhanden ist. Die in früheren Arbeiten von Lunge aufgestellten Schlüsse in betreff der Schwefelsäurefabrikation behalten daher ihre Gültigkeit. Genau dasselbe gilt auch für die analytische Bestimmung der nitrosen Gase durch Absorption in konzentrierter Schwefelsäure, da auch hier die Menge der Schwefelsäure stark überwiegt. *Tr.*

Über einen Fall von Vergiftung durch Einatmung von Untersalpetersäuredämpfen[2], der von Harry S. Pearce in den Albany Medical Annals mitgeteilt wurde, liegt in dieser Arbeit ein Bericht vor. — Nach diesem Berichte hatten mehrere Leute, als bei einem Brande Salpetersäureballons zerbrochen waren, Dämpfe von Untersalpetersäure eingeatmet. Beschwerden beim Schlucken und Sprechen traten etwa erst sechs Stunden später ein, beide Lungen zeigten ausgeprägtes Ödem; Lippen, Fingernägel und Ohren sogenannte Cyanose. Ein Patient starb 29 Stunden nach

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 393—402, 417—424. — [2]) Daselbst, S. 180.

dem Einatmen der Dämpfe. Es wäre von Interesse, wenn man bei weiteren Fällen eine genaue Untersuchung des Blutes vornähme. Die giftige Wirkung der Untersalpetersäuredämpfe ist längst bekannt und hat auch schon 1897 Duisberg über Massenvergiftung durch Einatmen von diesen Dämpfen einen Vortrag gehalten, in dem er veranlaßt, entsprechende Vorsichtsmaßregeln zu treffen. *Tr.*

W. Omelianski. Über die Nitrifikation des organischen Stickstoffs [1]). — Verfasser sucht die Frage zu entscheiden, ob nitrifizierende Mikrobien den Stickstoff organischer Stoffe unmittelbar oxydieren oder ob ihre Rolle im allgemeinen Stickstoffkreislauf begrenzt ist in der Oxydation des Ammoniaks zu salpetriger und weiter zu Salpetersäure. Geprüft wurde die Wirkung der Nitrifikationsbakterien auf Stickstoff in Form von Amiden und Proteïnkörpern, ferner die Wirkung des Nitritbildners auf verdünnte Asparaginlösung, sowie auf den Stickstoff der Amine. Es ergab sich, daß in organischen Körpern der Stickstoff ganz unabhängig von der Art der Verbindung, nicht der Oxydation durch die Nitrifikationsbakterien unterliegt. Es ist bei dem Nitrifikationsprozeß die Beteiligung von Mikroben, welche den Stickstoff in Form von Ammoniak abspalten, unerläßlich. Es werden dann Versuche beschrieben, die bezwecken, den natürlichen Prozeß der Nitrifikation zu reproduzieren. Ammoniak-, Nitrat- und Nitritbildner wurden in alkalische Bouillon eingeimpft. Zur Aussaat dienten folgende Zusammenstellungen der Mikrobien: 1. Bac. ramosus + Nitrosomonas + Nitrobacter., 2. Bac. ram. + Nitrosom., 3. Bac. ram. + Nitrob., 4. Nitrosom. + Nitrob. Die Versuchsergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Die Nitrifikation des organischen Stickstoffs vollzieht sich nicht durch Reinkulturen von Nitrifikationsbakterien, die Organismen können stickstoffhaltige Stoffe nicht angreifen, weder unter Abspaltung von Ammoniak noch unter unmittelbarer Oxydation des organ. N. Um organ. N zu nitrifizieren, muß er in NH_3 umgewandelt werden, hierzu ist mindestens noch ein Mikroorganismus nötig. Die widersprechenden Resultate der Arbeiten von Frankland, Warington sowie Stutzer und seiner Mitarbeiter beruhen auf Beobachtungsfehlern. *Tr.*

S. Winogradsky und V. Omeliansky. Über den Einfluß der organischen Substanzen auf die Arbeit der nitrifizierenden Mikrobien [2]). — In dieser sehr umfangreichen Abhandlung werden

[1]) Centralbl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II, 5, 473—490. — [2]) Daselbst, S. 329—343, 377—387 und 429—440.

Versuche beschrieben, die sich auf die Nitratmikrobien, d. h. die, welche die salpetrige Säure oxydieren, sowie auf die Nitritmikrobien, welche das Ammoniak oxydieren, beziehen. Es zerfallen diese Experimente in Kulturversuche in mineralischer Lösung und in Versuche über den Einfluß organischer Substanzen (und des Ammoniaks) auf den Oxydationsprozeß und die Entwickelung des Mikrobiums. Bei den Kulturversuchen in mineralischer Lösung sollte festgestellt werden, welche Rolle das hinzugefügte kohlensaure Natrium spielt und ob man es ohne Schaden weglassen kann. Es ergab sich, daß Monocarbonat und CO_2 beide zugleich für den mineralischen Nährboden unentbehrlich sind. Um den Einfluß der organischen Substanzen auf den Oxydationsprozeß und die Entwickelung des Mikrobiums zu prüfen, wurde das Verhalten von Glycose, Pepton und Harnstoff untersucht. Die Oxydation des Nitrits und das Wachstum des Mikrobiums sind voneinander untrennbare Erscheinungen. Überschüssiges Pepton kann an der spezifischen Funktion des Mikrobiums nichts ändern, außer daß es sie stört oder vollständig verhindert. Glycose bis 0,025 Proz. hat einen günstigen Einfluß, die Grenzdosis ist 0,3 Proz., Harnstoff zu 0,05 Proz. ist fast unwirksam, von 0,5 bis 0,8 Proz. tritt Verzögerung ein. Asparagin wirkt von der schwächsten Dosis ab deprimierend. Auch das Verhalten von Fleischbrühe, Heuaufgüssen, Aufgüssen von dürren Blättern, von Gartenerde, Urin, d. h. Stoffen, die das Mikrobium leicht in der freien Natur antreffen kann, wurde geprüft. Die Infusionen von Heu und trockenen Blättern scheinen bis zu einer Dosis von 14 Proz. einen günstigen Einfluß auszuüben, bei doppelter Dosis wird der Oxydationsprozeß verhindert. Urin wirkt deprimierend, 2 Proz. genügt schon, um die zur Oxydation nötige Zeit zu verfünffachen. Fleischbrühe ist bis zu 8 Proz. wirkungslos, Harnstoff ist wirkungslos, Ammoniak übt einen stark hemmenden Einfluß aus. Eisensalze haben einen günstigen Einfluß auf die Oxydation. 2 Proz. Natriumacetat hemmen den Prozeß, 3 Proz. hindern stark, schwache Dosen von buttersaurem Salz haben einen wenig ausgesprochenen Einfluß. Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit entsprechenden Versuchen mit Nitritmikrobium. Das Nitritmikrobium ist viel empfindlicher als das Nitratmikrobium, besonders gegen stickstoffhaltige Substanzen, wie Pepton und Asparagin. Nitratmikrobium ist gegen die versuchten organischen Substanzen weniger empfindlich, aber übermäßig empfindlich gegen Ammoniak. Je komplizierter, zersetzbarer und für die Mehrzahl der Mikrobien assimilierbarer das Molekül eines gegebenen Körpers ist, desto größer ist seine

das Wachstum und die Arbeit der salpeterbildenden Mikrobien lähmende Wirkung. Ihrem salpeterbildungswidrigen Werte nach lassen sich die Substanzen anordnen: Pepton, Glycose, Asparagin, Glycerin, Harnstoff, essig- und buttersaure Salze. *Tr.*

E. Demoussy. Über die direkte Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure in flüssigen Mitteln[1]). — Nach Winogradsky wird die Nitrifikation des Ammoniaks durch zwei Organismen bewirkt, von denen der eine das NH_3 zu salpetriger Säure, der zweite die letztere in Salpetersäure überführt. Während man im Boden selten nur Nitrit findet, bildet sich diese Zwischenstufe in flüssigen Mitteln. Verfasser hat nun versucht, die Bildung von Nitrat aus NH_3 in flüssigen Mitteln, ohne die Zwischenstufe der salpetrigen Säure, zu erreichen. Bereitet man ein Mittel, in dem beide Fermente enthalten sind, die Salpetersäurefermente aber sehr aktiv sind, sei es durch ihre Zahl oder ihre individuelle Energie, so gelingt die direkte Umwandlung von NH_3 in HNO_3. Lösungen von NOOK mit $CaCO_3$ und Kaliumphosphat wurden mit einer Spur Erde geimpft. Nachdem 20 mg Nitrit in 14 Tagen umgewandelt waren, wurde eine gleiche Menge Nitrit in vier Tagen, hierauf in drei Tagen umgesetzt. In dieses Mittel, das verschiedene, besonders aber salpetersäurebildende, aktive Bakterien enthielt, wurden 20 mg Stickstoff in Form von Ammoniumsulfat eingeführt. Die Reaktion dauerte einige Wochen, doch konnte nie Nitritbildung nachgewiesen werden. Eine neue Menge Ammonsalz wurde hierauf in vier Tagen völlig oxydiert, schließlich in drei Tagen und immer ohne Nitritbildung. Dieser mehrmals wiederholte Versuch gab immer das gleiche Resultat. *Tr.*

A. Beddies. Nitro-Nitroso-Dünger-Bakterien in Dauerform[2]). — Verfasser hat versucht, nitrifizierende Bakterien in Dauerform zu isolieren. Zur Züchtung der Bakterien benutzte er Nährböden, die alle die Stoffe enthielten, welche man in Komposthaufen und Salpeterplantagen vorfindet. Als Verfasser als Nährbodenzusatz eine konzentrierte Humuslösung (1 Proz.) und Wasserglaslösung (1/4 Proz.) wählte, gelang es ihm, auch nitrifizierende Bakterien zu züchten, die sich gegen äußere Einflüsse sehr widerstandsfähig erwiesen. In schwach alkalischem Humusnährmaterial halten sich diese Bakterien unverändert lange, ohne ihre Lebensfähigkeit zu verlieren. Es können Nitro- und Nitrosobakterien nebeneinander kultiviert werden. Verfasser hat dann die Vereinigung beider Formen mit steriler Kalkerde eingetrocknet, um eine Impferde

[1]) Compt. rend. 128, 566—569. — [2]) Chemikerzeit. 23, 645—647.

herzustellen, die sich als Zusatzmittel für Dungstoff eignet. Solche Dauerpräparate erhalten in einem schwach sauren Medium ihre Lebensfähigkeit, während sie in einem alkalischen feuchten Nährboden auskeimen, in einem trockenen sich aber indifferent verhalten. *Tr.*

Hjalmar Jensen. Denitrifikationsbakterien und Zucker[1]. — Eine Entgegnung gegen Stutzer und Hartleb. Verfasser hatte früher nachgewiesen, daß die Salpeter zerstörenden Bakterien mit Traubenzucker als einziger Kohlenstoffquelle nicht existieren können. Ist das Wachstum durch organische Säuren beispielsweise eingeleitet, so können sie auch den Zucker verbrauchen. Nach Stutzer und Hartleb sollen die Kohlenhydrate ebensogut wie die Salze organischer Säuren den salpeterzerstörenden Bakterien als Nahrung und als Energiequelle dienen können. Als Verfasser 3 Promille KNO_3 zu den schon drei Tage alten Kulturen von Lösungen, die keinen Salpeter enthielten, aber starkes Wachstum zeigten, zugesetzt, trat Denitrifikation ein, d. h. also beim späteren Zufügen von Salpeter, während, wenn derselbe von vornherein in der Lösung zugegen war, dies nicht der Fall war. Mit den Angaben von Stutzer und Hartleb stimmen auch neuere Versuche des Verfassers nicht überein, doch könne man sichere Schlüsse bezüglich des allein variierenden Faktors nur ziehen, wenn man den früheren oder späteren Zusatz des Salpeters berücksichtige und zwar verhindert das ursprüngliche Vorhandensein des Salpeters dessen Zerstörung in der chemisch nicht genauer definierbaren Nährlösung, die von den Denitrifikationsbakterien gut verwendet werden kann. *Tr.*

G. Marpmann. Über Denitrifikationsvorgänge in der Natur[2]. — Verfasser zeigt, daß die Annahme, reiner Stickstoff wäre das Endresultat der Entwickelung von reduzierenden Bakterien auf Nitroverbindungen, nicht den bisherigen Theorien und praktischen Beobachtungen entspricht. Der elementare Stickstoff entsteht nicht durch den Reduktionsprozeß, sondern durch die Umsetzung zwischen Nitriten, die bei der Gärung sich bilden, und Ammoniak bezw. Aminen und Amiden. Solange Nitrit vorhanden ist, scheidet sich Stickstoff ab, ist das Nitrit zerstört, so hört die Gasentwickelung auf. Nitrate reagieren nicht mit Ammonsalzen, desgleichen auch nicht Sulfite. Die Bakterien entwickeln entweder Wasserstoff und bilden aus den Stickstoffverbindungen als Endprodukt

[1]) Centralbl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II, 5, 716—720. — [2]) Daselbst, S. 67—70.

Ammoniak oder sie entwickeln Sauerstoff bezw. Ozon und liefern als Endprodukt Nitrate. Diese Tatsachen sind bei der Düngerkonservierung zu berücksichtigen. Schon durch alkalische Substanzen kann freies Ammoniak verloren gehen, entwickelt sich aber auch noch Nitrit, so ist der Stickstoffverlust noch größer. Ammoniak- und Nitritbildung sollte daher in der Landwirtschaft vermieden werden. Es ist bei der Düngerkonservierung der Nachweis zu liefern, wodurch am meisten Stickstoff verloren geht, ob durch Denitrifikation oder durch Ammoniakentwickelung. Verfasser hält es für richtiger, den Mist mit Kalk, Kreide, Asche und nicht mit sauren Abfallsalzen zu versetzen. *Tr.*

L. Grimbert. Einwirkung von B. Coli und B. Eberth auf die Nitrate[1]). — In jedem Falle, wo B. Coli oder B. Eberth in einem nitrathaltigen Medium eine Gasentwickelung hervorrief, war das entwickelte Stickstoffvolumen wenigstens immer doppelt so groß als das Stickstoffvolumen, das dem zerstörten Nitrat entsprach. Der entwickelte Stickstoff stammt daher nicht ausschließlich aus den Nitraten. Die denitrifizierende Wirkung dieser Bazillen ist korrelativ der Gegenwart von Amidosubstanzen in der Kultur. Sie scheint von der sekundären Einwirkung herzurühren, welche die durch die Bakterien erzeugte salpetrige Säure auf die Amidokörper ausübt. Die Nitrite verhindern die Wirkung dieser Bazillen nicht. *Tr.*

W. Krüger und W. Schneidewind. Ursache und Bedeutung der Salpeterzersetzung im Boden[2]). — In dieser umfangreichen Arbeit besprechen Verfasser folgende Punkte. Erstens wird die Frage erledigt, ob die durch Kot- und Strohdüngung hervorgerufene Lockerung des Bodens einen Einfluß auf den in Betracht kommenden Ernteausfall hat oder ob der Ernteausfall eine Folge der Salpeterzersetzung ist. Hieran schließt sich die Besprechung der Ursache der Salpeterzersetzung sowie der Nährstoffe, die für die Tätigkeit der salpeterzersetzenden Organismen in Betracht kommen. Bei Berücksichtigung der Nebenumstände, welche die Salpeterzersetzung beeinflussen können, werden folgende Punkte in Betracht gezogen: 1. Einfluß der Bodenlockerung, 2. der Bodenfeuchtigkeit, 3. des Pflanzenbestandes, 4. der Temperatur sowie 5. der Einfluß der mechanischen Beschaffenheit der Nährstoffquellen für die salpeterzersetzenden Organismen. *Tr.*

---

[1]) J. Pharm. Chim. 9, 52—54. — [2]) Landw. Jahrb. 28, 217—252.

Konrad Francke. Das Verfahren Dr. Valentiners zur Darstellung von Salpetersäure [1]). — Das Valentinersche Verfahren arbeitet unter Vakuum und in den letzten vier Jahren sind allein 71 Valentinerapparate, in Deutschland (32), England (25), Belgien (5), Frankreich (3), Rußland (2), Österreich (2) und Amerika (2) zur Aufstellung gelangt. Die ganze Darstellung erfolgt im luftverdünnten Raume, die Kondensation wird durch Wasserkühlung in evakuierten Kühlschlangen bewerkstelligt, während die nicht kondensierten Gase in kleinen Tourills zur Absorption gelangen. Die Vorteile des Verfahrens sind große Zeitersparnis, Raumersparnis, ausgezeichnete Ausbeute, Gewinnung hochprozentiger Säure, geringe Anlage- und Betriebskosten, Ersparnis an Kohlen und Reparaturen, sowie Sicherheit in gesundheitlicher Beziehung. Sind die Arbeiter mit dem Betriebe vertraut, so ist dieser der denkbar einfachste, sicherste und eleganteste. Im Betriebe zu sehen ist die in Leipzig-Plagwitz befindliche Anlage von Valentiner und Schwarz, während die Anlage von den Firmen Zeitzer Masch.-Bauanstalt, Wegelin und Hübner in Halle und Tonwarenwerk Bettenhausen zu beziehen ist. *Tr.*

Konrad Francke. Demonstrationsdestillationen von Salpetersäure nach dem System Valentiner [Vakuumverfahren] [2]). — Verfasser beschreibt Demonstrationsversuche nach dem genannten Verfahren, die in der Fabrik von Valentiner und Schwarz in Leipzig-Plagwitz im Beisein zahlreicher Vertreter der chemischen Industrie ausgeführt wurden. Bei sechs Operationen ergab sich eine Durchschnittsausbeute von 99,2 Proz. der Theorie. Die Reinheit der Säure wurde allgemein anerkannt, der ganze Betrieb erwies sich als sehr sauber und in keiner Weise belästigend für die Gesundheit. Die Ausführung der einzelnen Operationen nahm etwas längere Zeit in Anspruch, was darin seinen Grund hat, daß die genannte Firma keinen regelmäßigen Betrieb eingerichtet hat, um mit ihren Lizenzabnehmern nicht in Konkurrenz zu treten. *Tr.*

Bergmann. Über die Fabrikation der Salpetersäure durch Destillation im Vakuum [3]). — Verfasser bespricht in einem Vortrage, der in der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker gehalten wurde und an den sich eine Diskussion anschließt, das Valentinersche Verfahren. Er weist auf dessen Vorzüge hin und glaubt, daß die Fabrikation durch Destillation

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 269—274. — [2]) Daselbst, S. 779—782. — [3]) Daselbst, S. 1003—1021.

im Vakuum, wie sie bei dem genannten Verfahren angewandt wird, auch noch bei manchen anderen Produkten der chemischen Industrie sich verwerten lassen dürfte. Im Anschluß hieran bespricht Redner die Vorprüfung chemischer Erfindungen durch das deutsche Patentamt, erläutert hierauf den Erfindungsbegriff, bespricht dann die Notwendigkeit der Vorprüfung sowie die Handhabung der Vorprüfung. *Tr.*

L. Vanino. Zur Darstellung von rauchender Salpetersäure[1]. — Setzt man zu Salpetersäure (1,21) Formaldehydlösung, so zeigt die Flüssigkeit die Bildung von salpetriger Säure an. Wirkt käufliche Formaldehydlösung auf konzentrierte Salpetersäure ein, so entstehen reichliche Mengen von Stickstoffdioxyd. Wendet man polymeren Formaldehyd oder Formalith (HCOH mit Kieselguhr) an, so vollzieht sich die genannte Reaktion schon in der Kälte. Erwärmt man Paraform mit Salpetersäure und leitet die Untersalpetersäure in Salpetersäure ein, so kann man eine an Dioxyd reiche Säure darstellen. Trägt man nach und nach Paraform oder Formalith in Säure ein, so kann man auch ohne Destillation nitrose Dämpfe einführen, bei Anwendung von Formalith gießt man nach dem Absitzen einfach von der Kieselguhr ab. Auf Königswasser wirkt Formaldehyd viel langsamer ein; ein Zusatz von H_2O_2 zur Salpetersäure scheint die Reaktion vollständig zu verhindern, während sie durch Chlorwasser außerordentlich verzögert wird. *Tr.*

Jean V. Skoglund. Kondensationsapparat für Salpetersäure. [D. R.-P. Nr. 105704][2]. — Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß reines Blei einer konzentrierten, weniger als 10 Proz. Wasser enthaltenden Salpetersäure widersteht, selbst wenn die Säure in kochendem Zustande sich befindet. Demgemäß besteht der Kondensationsapparat aus zwei Teilen und zwar derart, daß die schwache Säure in dem ersten, aus Glas, Steingut oder dergl. bestehenden Teil, und die starke Säure in dem zweiten, aus Blei gebildeten Teil des Kondensators kondensiert wird. Dieser Teil hat zweckmäßig die Gestalt einer Rohrschlange, über welche zum Zweck der Kühlung Wasser rieselt. *Op.*

J. V. Skoglund. Verfahren zur direkten Darstellung einer Salpetersäure. [D. R.-P. Nr. 104357][3]. — Das Verfahren besteht darin, daß man die aus dem Entwickelungsapparat kommenden Salpetersäuredämpfe direkt durch einen mit säurebeständiger Masse ausgefüllten Turm oder ein ebenso eingerichtetes Gefäß hindurchleitet, die Säure kondensiert und das Kondensat in

[1]) Ber. 32, 1392—1393. — [2]) Patentbl. 20, 898. — [3]) Daselbst, S. 707.

dünner Schicht über die säurebeständige Masse im Gegenstrome zu den emporsteigenden Dämpfen herabrieseln läßt; hierbei wird die Säure im Turme auf einer zum Verflüchtigen der unreinen Beimengungen genügend hohen Temperatur erhalten, infolgedessen die Säure völlig rein am Boden des Turmes abläuft und die nicht kondensierten Dämpfe und unreinen Beimengungen in Gasform abziehen. Man kann auch die aus dem genannten Turme austretenden Dämpfe zunächst noch durch einen zweiten Turm leiten, welcher auf einer etwas niedrigeren Temperatur als der erste gehalten ist; aus dem ersten Turme fließt dann eine schwächere Säure, aus dem zweiten eine konzentriertere Säure ab. *Op.*

A. van Bijlert. Über die Wirkung von sehr verdünnter Salpetersäure[1]). — Verfasser spricht davon, daß die Salpetersäure gewissen Metallen gegenüber nicht bloß eine oxydierende, sondern auch eine reduzierende Wirkung besitzen könne. Es können bei der Einwirkung der Säure zuweilen alle möglichen Produkte auftreten, die durch Einwirkung von Wasserstoff auf Salpetersäure sich bilden können (NO_2, N_2O_3, NO, N_2O, N_2, NH_3), selbst mit Zinn auch NH_2OH. Verfasser erklärt nun diese doppelte Wirkung der Säure mit Hilfe der Ionentheorie, indem er annimmt, daß die nicht dissoziierten Salpetersäuremoleküle auf Metalle oxydierend wirken, diese Metalloxyde bilden dann die Salze mit der Säure, in verdünnter Säure liegt eine dissoziierte Säure vor, hier kommt nur die reduzierende, nicht die oxydierende Wirkung zur Geltung. An Versuchen mit Ferrosulfat zeigt Verfasser, daß bei verdünnter Säure (0,23 kg pro Liter) erst bei 25° eine langsame, bei 30° eine raschere und bei 0° keine oxydierende Wirkung sich bemerkbar macht. Verfasser hat dann durch weitere Versuche das Verhältnis des gelösten Zinks zum Ammoniak festgestellt, indem er Zink bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Salpetersäure ($^1/_{10}$-Normal) behandelte und die Menge des gebildeten Ammoniaks ermittelte. Das Verhältnis $NH_3:Zn$ war bei etwa 25° im Durchschnitt 1:35, während es nach der Gleichung: $4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$ ungefähr 1:15 bis 1:16 sein müßte. Die Differenz läßt sich durch die Bildung von salpetriger Säure erklären, Hydroxylamin war in diesem Falle nicht nachweisbar. *Tr.*

J. F. Pool. Eine neue Methode zur Bestimmung von Salpetersäure[2]). — Man dampft die auf Salpetersäure zu prüfende

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 103—113. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 171—174; Ref. Chem. Centr. 70, II, 227.

Substanz mit überschüssigem Chlornatrium im Erlenmeyerkolben zur Trockne und zersetzt dann unter Durchleiten von Kohlensäure mit konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt hierauf mit Wasser und treibt durch Kochen das Chlor aus, das man in vorgelegter Jodkaliumlösung sammelt, um dann das Jod titrimetrisch zu bestimmen. Das Einleiten der CO_2 verhindert die Oxydation von NO, das gemäß der Gleichung: $6 HCl + 2 HNO_3 = 2 NO + 3 H_2O + 3 Cl_2$ entsteht. Die Resultate sollen genau sein und wird die Methode für Trinkwasser und Düngemittel empfohlen. *Tr.*

G. v. Knorre. Über die Bestimmung der Salpetersäure bei Anwesenheit von Hydroxylamin und Ammoniak[1]). — Verfasser hat zu dieser Bestimmung die verschiedensten Methoden geprüft und kommt schließlich auf Grund eingehender Prüfung zu dem Resultate, daß, wenn Mischungen von Nitraten, Hydroxylamin- und Ammonsalzen vorliegen, man zuerst das Hydroxylamin durch Behandlung mit Ferrisalz entfernt, darauf das Ammoniak durch Destillation mit Kalilauge bestimmt, um schließlich im Destillationsrückstande die Salpetersäure zu ermitteln. Das Hydroxylamin wird durch ein viertelstündiges Erwärmen mit Eisenchlorid auf 88° entfernt und das gebildete Eisenchlorür durch überschüssiges Kaliumbichromat oxydiert. Ermittelt man den Gesamtstickstoffgehalt nach Ulsch und zieht dann die dem Ammoniak und der Salpetersäure entsprechende Menge Stickstoff ab, so kann man die Hydroxylaminmenge aus der Differenz berechnen. Zum Schluß führt Verfasser noch eine direkte Hydroxylaminbestimmung an, die jedoch nur in einzelnen Fällen befriedigende Ergebnisse lieferte. *Tr.*

Otto Foerster. Waschapparat für die Salpeter-Stickstoffbestimmung nach G. Kühn[2]). — Da die von Hopkins empfohlene Vorrichtung, welche beim Destillieren für die Stickstoffbestimmung das Verspritzen der Lauge nach dem Kühler verhüten soll, für ähnliche Zwecke bei der Stickstoffbestimmung im Chilisalpeter nach G. Kühn nicht brauchbar ist, so schlägt Verfasser einen Aufsatz für den Kolben vor, der die Dämpfe des Destillates von den Laugebläschen befreit. Es ist dieser Aufsatz eine verbesserte Form eines Waschapparates, den Kjeldahl früher schon zu diesem Zwecke empfohlen hat. Ein solcher Aufsatz kann auch gleichzeitig mit einem Tropftrichter zum Einfließenlassen der Lauge verbunden werden. *Tr.*

---

[1]) Chem. Ind. 22, 254—260. — [2]) Chemikerzeit. 23, 196—197.

M. Hönig. Zur Salpetersäurebestimmung im Wasser[1]). — Indigotrisulfonsaure Salze (Na und K) sind besonders gut zur Salpetersäurebestimmung geeignet. Lösungen, die 1,420 g Natriumsalz bezw. 1,5407 g Kaliumsalz im Liter enthalten (äquivalent $^1/_{10}$ $KMnO_4$), werden dazu benutzt. Bei 25 ccm Wasser, das 1 mg N_2O_5 enthält, sind 5,5 ccm jener Lösung und 50 ccm konzentrierte H_2SO_4 nötig, damit die grüne Färbung fünf Minuten sich hält. Sollen die Resultate genau ausfallen, so stellt man Vorversuche an und bringt dann das zu untersuchende Wasser auf die erwähnte Konzentration durch eventuelles Verdünnen oder Einengen. *Tr.*

Rußwurm. Zur Bestimmung der Salpetersäure in Wasser[2]). — Verfasser benutzt zur kolorimetrischen Bestimmung Kresol, das mit Kaliumnitratlösung unter Bildung von Nitrokörpern reagiert. Das vom Verfasser hierzu benutzte Kresol destillierte bei 187°, schien hauptsächlich aus o-Kresol zu bestehen. 20 ccm des destillierten Präparates wurden mit 280 g konzentrierter Schwefelsäure gemischt und nach dem Erkalten des Gemisches 5 ccm desselben mit 2 ccm des zu untersuchenden Wassers gemischt und nach fünf Minuten noch mit 5 ccm destilliertem Wasser versetzt. Nach dem Erkalten fügt man Ammoniak im Überschusse (35 ccm) hinzu und füllt auf 50 oder 100 ccm auf. Beim Übersättigen mit Ammoniak tritt Gelbfärbung ein, die nach dem Salpetersäuregehalte des Wassers dunkel oder hell ist und kolorimetrisch mit einer Vergleichsflüssigkeit bestimmt werden kann. Es ist zu bemerken, daß Kresol auch mit salpetriger Säure reagiert, doch dürfte dieser Fehler, da in einem Trinkwasser salpetrige Säure nur in geringer Menge zulässig ist, nur ein geringer sein. *Tr.*

Ch. M. van Deventer. Eine neue Methode zur Bestimmung von Nitraten[3]). — Die Methode gründet sich auf die Braunfärbung, die zwischen Ferrosulfatlösung und Nitraten bei Anwesenheit konzentrierter Schwefelsäure auftritt und die dann bestehen bleibt, wenn Ferrosulfatlösung im Überschuß vorhanden ist. Zur Analyse ist ein Rohr mit Trichteraufsatz und Hahn nötig, das mit Hg gefüllt und in einer Hg-Wanne aufgestellt ist. In dieses Rohr bringt man 1 ccm Bromoform, um bei Ausführung der Methode die Berührung zwischen Hg und Salpetersäure zu verhüten. Durch den Trichter läßt man dann 5 ccm der zu prüfenden Nitratlösung in das Rohr fließen, dann 8 ccm konzen-

[1]) Chem. Centr. 70, II, 1032. — [2]) Pharm. Centr.-H. 40, 516—517. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 50—58.

trierte Schwefelsäure und läßt aus einer Bürette, die mit einem nach oben gebogenen Ausflußröhrchen versehen und mit Eisenoxydulsalzlösung (50 g Mohrsches Salz auf 1 Liter) gefüllt ist, so lange von der letzteren zu der über dem Hg abgesperrten, die Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit aufsteigen, bis die braune Färbung erreicht ist. Gegen Ende der Reaktion gibt man nochmals 8 ccm Schwefelsäure ziemlich schnell aus dem Trichterrohr zur Reaktionsflüssigkeit. Nach beendigter Reaktion überzeugt man sich an einer Probe, die man mit Ferricyankalium anstellt, ob Eisenoxydulsalz im Überschuß vorhanden war. *Tr.*

Oskar Guttmann. Über Sicherheitssprengstoffe [1]). — Verfasser führt solche Explosivstoffe an, die ersonnen und verkauft werden, um in Kohlengruben, wo Kohlenstaub und schlagende Wetter vorkommen, zu sprengen. Dieselben zerfallen in drei Gruppen: 1. Schwarzpulver, 2. Nitroglycerinsprengstoffe und *Ammonsalpetersprengstoffe*; es sind die verschiedenen Handelsmarken nebst Zusammensetzung vom Verfasser in einer Tabelle zusammengestellt. Als einer der sichersten Explosivstoffe für Sprengungen in Kohlengruben dürfte der *Carbonit* gelten, der im wesentlichen ein Gemisch von Nitroglycerin, Barytsalpeter, Kalisalpeter und Holzmehl darstellt. Nachdem Verfasser vielerlei Einzelheiten bezüglich der Verwendung der verschiedenen Sicherheitssprengstoffe gegeben hat, kommt er schließlich in seinem Vortrage zu dem Schlusse, daß ein Explosivstoff, welcher nicht zündet, wenn er in großen Mengen oder unter allen Umständen in der Grube verwendet wird, noch nicht bekannt ist. Der Einfluß von Kohlenstaub in Gasmischungen wird noch bestritten. Die Rolle, welche flammenlöschende Zusätze spielen, ist noch nicht genug geklärt. *Tr.*

Oskar Guttmann. Über Sicherheitssprengstoffe [2]). — Der Inhalt des vom Verfasser gehaltenen Vortrages, an den sich eine Diskussion anschließt, bei der verschiedene Fachleute gleichfalls ihre Erfahrungen mitteilen, ist im wesentlichen identisch mit dem Inhalte der an anderer Stelle [3]) besprochenen Arbeit. *Tr.*

H. Le Chatelier. Über die Verwendung von Kaliumchlorat in Explosivstoffen mit Ammoniumnitrat [4]). — Ammoniumnitrat wird bekanntlich als Explosivstoff in Gruben mit schlagenden Wettern verwendet, da die geringe Temperatur der Detonation

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 123—126, 147—152. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **18**, 6—15. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 123, 147. — [4]) Compt. rend. **128**, 1394—1395.

die Entflammung des Grubengases erschwert. Durch Zusatz von Kaliumchlorat kann man die Empfindlichkeit des Explosivstoffes zwar steigern, doch hat man wegen zahlreicher Unglücksfälle, die bei der Bereitung und Verwendung solcher chlorathaltiger Sprengmittel vorgekommen sind, von diesem Zusatz wieder Abstand genommen. Es könnte bei einer solchen Mischung auch das sehr gefährliche Ammoniumchlorat sich bilden. Kaliumchlorat und Ammoniumnitrat sind nach Mallard isomorph. Beim Kristallisieren einer Lösung, die beide Salze enthält, erhält man immer isomorphe Mischkristalle der beiden Salze. Die Arbeit des Verfassers enthält eine Untersuchung über diese Mischkristalle und bezweckt die Bedingungen ihrer Bildung zu definieren. *Tr.*

U. Alvisi. Experimentelle Untersuchung über neue explosive und detonierende Materialien[1]). — Verfasser bespricht in dieser als vorläufige Mitteilung erschienenen Arbeit zunächst den Gebrauch von *Ammoniumperchlorat* zu explosiven Mischungen, er behandelt die Prioritätsfrage, ferner die Verwendung desselben in einer Mischung mit Kohlenstoff sowie als Ersatz von Salpeter im Schießpulver. Alle solche Gemische von Schwefel, Kohlenstoff und Ammoniumperchlorat führen den Namen *Manlianiti* abgeleitet von dem Orte Magliano Sabino. *Tr.*

Ugo Alvisi. Experimentaluntersuchung über neue explosive und detonierende Materialien[2]). — Im Anschluß an seine erste Mitteilung über genanntes Thema bespricht Verfasser weitere Explosivgemische, die aus Knallquecksilber und Ammoniumperchlorat bestehen. In einem weiteren Teile seiner sehr ausführlichen Arbeit vergleicht er seine Explosivgemische mit denjenigen Nobels und die letzte Mitteilung behandelt die sogenannten *Cremonite*. Hierunter sind explosive Gemische zu verstehen, die aus Ammoniumperchlorat, Pikrinsäure oder Pikraten, Trinitrokresol oder Trinitrokresolaten bestehen. Solche Cremonite sind viel wirksamer als Pikrinsäure. Auch Mischungen von Ammoniumperchlorat mit Cannelkohle werden vom Verfasser als Explosivstoffe empfohlen. Zum Schlusse folgt die Beschreibung der technischen Bereitung des Ammoniumperchlorates. *Tr.*

G. H. Bryan. Über das Vorkommen gewisser Gase in der Planetenatmosphäre[3]). — Auf Grund der kinetischen Theorie der Gase kommt Verfasser zu folgenden Resultaten: Helium kann bei gewöhnlicher Temperatur in unserer Atmosphäre, und Wasser-

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 121—143. — [2]) Daselbst, S. 399—405; 29, II, 64—81 und 478—490. — [3]) Chem. News 80, 161.

dampf in der Atmosphäre des Mars vorkommen. Wenn sich je Helium in beträchtlichen Mengen in unserer Atmosphäre befand, so muß er entwichen sein, als die Erde heißer war als jetzt. *Op.*

W. Ramsay und M. W. Travers. Die Darstellung des reinen Argons und einige seiner Eigenschaften[1]). — Verfasser haben mittels eines besonderen Apparates aus flüssiger Luft Argon bereitet, das frei von Neon, Krypton, Metargon und Xenon war und haben von diesem reinen Argon einige Eigenschaften von neuem ermittelt. Um 15 Liter Argon zu gewinnen, waren rund 1500 Liter atmosphärischer Luft nötig, die 1200 Liter eines Stickstoff-Argon-Gemisches lieferten. Sauerstoff wurde durch metallisches Kupfer, Stickstoff durch zweimaliges Überleiten über Magnesium entfernt. Die letzten Reste des Stickstoffs wurden durch eine rotglühende Mischung von Magnesium und wasserfreien Kalk, die letzten Reste Wasserstoff hingegen durch rotglühendes CuO entzogen. Die 15 Liter Argon, die obige Luftmenge ergab, wurden dann mit flüssiger Luft verflüssigt und durch fraktionierte Destillation das Argon von den oben genannten Beimengungen getrennt. Die Dichte des reinen Argons ergab die Zahl 19,957. Die Lichtbrechung des reinen Argons betrug 0,9665. Verfasser haben schließlich noch geprüft, ob sich das Argon bis zu dem Siedepunkte des Sauerstoffs hinunter wie ein normales Gas verhalten würde. Der Siedepunkt des flüssigen Sauerstoffs (— 182,7°) liegt der Verflüssigungstemperatur des Argons (187°) ziemlich nahe. Aus diesen Versuchen ging hervor, daß zwischen 100,1° und — 182,7° die Werte $R = PV/T$ für Wasserstoff und Argon praktisch konstant sind, daß also von einer etwaigen Polymerisierung des Argons bei dieser niedrigen Temperatur keine Rede sein kann. *Tr.*

Berthelot. Neue Untersuchungen über Argon und seine Verbindungen[2]). — Verfasser hat das Verhalten des Argons gegenüber Fett-, Benzol- und zyklischen Verbindungen geprüft. Als die verschiedensten Fettverbindungen mit Argon der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt waren, trat keine Absorption des Argons ein. Als Benzolverbindungen mit Argon unter denselben Bedingungen behandelt wurden, war eine mehr oder minder große Absorption wahrzunehmen. Benzol und seine Derivate entwickeln mit Argon Lichterscheinungen, die beim Benzol, Toluol, Benzonitril und Anisol am schärfsten waren, sehr gering aber bei Phenol, Benzaldehyd, Phenylsulfocyanid, ein wenig stärker bei

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 241—250. — [2]) Compt. rend. 129, 71—84.

Cymol und Anilin auftraten. Verfasser schreibt diese Erscheinungen der Bildung eines *Phenylmercurargons* zu. Analog, doch weniger scharf, ist das Verhalten der zyklischen Verbindungen gegen Argon. In besonderen Versuchsreihen wird dann das Verhalten des Argons gegen Benzol bezw. Schwefelkohlenstoff beschrieben. *Tr.*

Berthelot. Reaktionen von Argon und Stickstoff mit Quecksilberalkylen[1]). — Als Quecksilberdimethyl in Gegenwart von Argon stillen elektrischen Entladungen ausgesetzt wurde, entstand Wasserstoff, Methan (oder Äthan) und Quecksilber. Es trat kein Leuchten auf und keine Spur Argon wurde unter diesen Bedingungen absorbiert. Als Quecksilberdimethyl mit Stickstoff analog behandelt wurde, war Wasserstoff und Grubengas entstanden und Stickstoff zum großen Teil absorbiert. Es scheint auf zwei Kohlenstoffatome ein Atom Stickstoff gebunden zu sein. Als Quecksilberdiphenyl mit Argon im Rohre der elektrischen Entladung unterworfen wurde, trat nach zwei Stunden ein grünes Leuchten auf. Nach 23 Stunden waren $^{5,1}/_{100}$ Vol. Argon absorbiert. *Tr.*

Tadeusz Estreicher. Die Löslichkeitsverhältnisse von Argon und Helium im Wasser[2]). — Verfasser hat mit einem Apparate, dessen Konstruktion näher beschrieben wird, der aber im Prinzip dem in Ostwalds Handbuch angegebenen Apparate gleicht, nur von Travers noch modifiziert ist, seine Bestimmungen ausgeführt. Bei 760 mm absorbierte 1 Vol. Wasser bei 0° vom Argon 0,057 80, bei 10° 0,045 25, bei 20° 0,037 90, bei 50° 0,025 67. Die Löslichkeitszahlen sind für Argon und Helium zwischen den Grenzen 0 bis 50° bestimmt und sind hier nur einige Werte aus der tabellarischen Übersicht herausgegriffen. Bei 760 mm Druck absorbierte 1 Vol. Wasser bei 0° z. B. 0,015 00, bei 10° 0,014 42, bei 20° 0,013 86, bei 50° 0,014 04 Volume Helium. Die Löslichkeit des Heliums und Argons war schon früher von Ramsay provisorisch geprüft worden. Der vom Verfasser für Helium gefundene Absorptionskoeffizient war durchgehends etwa zweimal größer als der von Ramsay gefundene Wert. Verfasser hat die Löslichkeit des Argons, Heliums und Stickstoffs graphisch dargestellt. Das Minimum der Löslichkeit tritt bei 25° bei Helium ein, und die Löslichkeit nimmt oberhalb und unterhalb dieser Temperatur zu. *Tr.*

---

[1]) J. Pharm. Chim. 10, 340—342. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 176—187.

Phosphor.

Louis Dill. Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus freier Phosphorsäure mit Hilfe des elektrischen Stromes in kontinuierlichem Betriebe. [D. R.-P. Nr. 105049][1]). — Sämtlichen bisherigen Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus phosphorsäurehaltigen Materialien mittels des elektrischen Stromes haftet der Mangel an, daß dieselben operationsweise ausgeführt werden müssen, d. h., daß die Zersetzungsgefäße nach jeder Operation von den sich ergebenden Rückständen befreit und dann mit neuem Zersetzungsmaterial beschickt werden müssen. Das vorliegende Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Phosphor besteht darin, daß man freie, auf 60 bis 70° B. konzentrierte Phosphorsäure mit Kohle gemischt in einem besonderen Apparat der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft und von Zeit zu Zeit das Phosphorsäurekohlegemisch erneuert, ohne den Apparat auseinandernehmen zu müssen. Es erfolgt unter der Einwirkung des elektrischen Stromes Zersetzung der Phosphorsäure, die anwesende Kohle erhöht die Leitfähigkeit der ersteren und unterstützt den chemischen Vorgang. Der zur Verwendung kommende Apparat besteht aus einem Elektrolysiergefäße mit Einfüllöffnung, Ableitungsrohr und Kohlenelektroden. *Op.*

David Leonhard Chapmann. Die allotropen Modifikationen des Phosphors[2]). — Die Schlüsse, welche Verfasser aus seiner Experimentaluntersuchung zieht, sind von ihm in folgender Weise zusammengefaßt. Metallischer Phosphor und roter Phosphor sind identisch. Dies läßt sich bei der mikroskopischen Prüfung feststellen. Die höhere Dampftension, die man bei einigen Varietäten von rotem Phosphor ermittelt hat, erklärt sich durch Unreinheiten, die beim Erhitzen zersetzt werden unter Bildung von Phosphordampf. Die Dämpfe von rotem und gewöhnlichem Phosphor sind identisch. Die Dampfdichte von gewöhnlichem Phosphor bei der Temperatur des siedenden Schwefels und Quecksilbers stimmt mit der Annahme überein, daß das Phosphormolekül aus vier Atomen besteht. Roter Phosphor schmilzt, indem er in gewöhnlichen Phosphor übergeht, unter Druck beim Schmelzpunkt des Jodkaliums. Diesen Punkt bezeichnet Verfasser als „*dreifachen Punkt*“ (triple point) des roten Phosphors. Geschmolzener gewöhnlicher Phosphor wird dann überschmolzener roter Phosphor

---

[1]) Patentbl. 20, 827—828. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 734—747.

und überschmolzener gewöhnlicher Phosphor wird zu einer überschmolzenen Mischung beider Varietäten. Da bei gewöhnlicher Temperatur der rote Phosphor beständig, der weiße unbeständig ist, so scheint Phosphor in besonderem Grade die Eigenschaft zu besitzen, in einer unbeständigen Lage zu bleiben. *Tr.*

A. Michaelis und M. Pitsch. Über das Verhalten des Phosphors gegen wässerig-alkoholisches Alkali[1]). — Verfasser zeigen, daß bei Einwirkung von alkoholischem Alkali auf Phosphor die Bildung von Phosphorwasserstoff, Wasserstoff und unterphosphoriger Säure als zweite Phase der Reaktion anzusehen sind und daß dieser eine andere vorausgeht. Wird fein verteilter Phosphor mit einer Mischung von 1 Vol. 10proz. $NaOH$ und 2 Vol. Alkohol übergossen, so löst sich derselbe nach kurzer Zeit mit dunkelroter Farbe. Den fein gekörnten Phosphor bereitet man sich, indem man zunächst gewöhnlichen Phosphor durch Erwärmen mit wässerigem $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter Schwefelsäure reinigt und den hellen durchsichtigen Phosphor mit genügend warmem Wasser dann in einer Flasche bis zum Erstarren des flüssigen Phosphors mittels Schüttelmaschine schüttelt. Beim Lösen des Phosphors in der Lauge entsteht Wasserstoff, der durch etwas Phosphorwasserstoff verunreinigt ist. Verdünnte Säure fällt aus der Phosphorlösung einen anfangs grünlichgelben, nach dem Trocknen rötlich erscheinenden Niederschlag von *Phosphorsuboxyd* P_4O aus. Beim Erwärmen der roten Lösung entsteht Wasserstoff, Phosphorwasserstoff und unterphosphorige Säure. *Tr.*

D. Gerhardt. Bestimmung des Phosphors nach L. Reed[2]). — Die von genanntem Autor beschriebene Methode besteht darin, daß man Phosphor in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Alkohol mit Brom (5 At.) umsetzt. Verfasser zeigt nun, daß die Gegenwart von Alkohol unnötig ist; auch in Schwefelkohlenstofflösung werden, entgegen den Angaben Reeds, 5 At. Brom und nicht 3 gebraucht. Bei Anwesenheit von Fetten läßt sich die Methode nicht verwerten, da Brom von den Fetten absorbiert wird. *Tr.*

Lester Reed. Rasche Bestimmung kleiner Mengen von freiem Phosphor in Phosphorpasten u. s. w.[3]). — Brom in CS_2 und Phosphor in CS_2 geben PBr_3, ist hingegen etwas wasserhaltiger Alkohol zugegen, so ist das Verhältnis des Phosphors zum Brom, das von ersterem aufgenommen wird, $P:Br_5$. Weizenmehl oder

[1]) Ber 32, 337—339. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 174—177; Ref. Chem. Centr. 70 II, 227. — [3]) Analyst 24, 33.

Zucker haben keinen Einfluß auf diese Reaktion. Zur Bestimmung des freien Phosphors in Pasten bereitet man eine Lösung von 5 bis 10 g Brom in 50 ccm CS_2 und stellt diese Lösung ein mit einer Lösung, die eine abgewogene Menge Phosphor in 20 ccm CS_2 enthält. In einem Stöpselglas schüttelt man dann 1 ccm Paste aus Mehl, Zucker, Wasser, 5 ccm absolutem Alkohol und die Phosphorlösung, indem man so die Bedingungen der wirklichen Bestimmung nachahmt und läßt aus einer Bürette so lange von der Bromlösung zufließen, bis beim Schütteln eine bleibende gelbe Farbe sich bemerkbar macht. Eine gewogene Menge Paste wird dann nach Zusatz von 5 ccm absolutem Alkohol und 20 ccm CS_2 analog mit Bromlösung behandelt. *Tr.*

Berthelot. Über die Bestimmung des Phosphors und Schwefels in den Pflanzen und ihren Aschen[1]). — Die üblichen Methoden, wie vorsichtiges Einäschern oder längeres Kochen mit konzentrierter Salpetersäure, sind sehr ungenau, wenn man die Substanz nicht in freiem Sauerstoff verbrennt und die Dämpfe über eine lange Schicht von Na_2CO_3 leitet, das man auf eine Temperatur erhitzt hat, die dunkle Rotglut nicht überschreitet. Verfasser belegt dies durch Beispiele, aus denen hervorgeht, daß nur nach dem letzten Verfahren genaue Resultate erhalten werden. Man kann die Verbrennung auch mit komprimiertem Sauerstoff ausführen, doch ist es schwierig, die großen Substanzmengen zu verbrennen. Von Anfang bis zu Ende muß die Verbrennung in überschüssigem Sauerstoff und bei genügend hoher Temperatur erfolgen und muß eine genügende Menge Alkali vorhanden sein, um die Gesamtmenge des Phosphors und Schwefels der Pflanze in Sulfate und Phosphate überzuführen. Ist die Temperatur nicht hoch genug, so können beide Elemente als flüchtige Verbindungen entweichen. Mangelt es an Sauerstoff, so können beide Elemente in freier Form oder als nicht genügend oxydierte Verbindungen (SO_2) verloren gehen. Auch Schwefelsäure und Phosphorsäure können sich verflüchtigen oder durch Kohlenstoff oder Wasserstoff eine Reduktion erfahren. *Tr.*

A. Joannis. Über die Bestimmung von Phosphorwasserstoff in Gasgemischen[2]). — Verfasser zieht zur Absorption des genannten Gases das Kupfersulfat der salzsauren Kupferchlorürlösung vor, da letztere das Quecksilber angreifen soll. Verfasser hat Versuche gemacht, um festzustellen, wie andere dem Phosphorwasserstoff beigemengte Gase wie, CO, C_2H_2, O, C_2H_4, auf die Kupfersulfat-

---

[1]) Compt. rend. **128**, 17—23. — [2]) Daselbst, S. 1322—1325.

lösung einwirken. Es ergibt sich hieraus, daß man für Phosphorwasserstoff das Kupfersulfat dann nur anwenden kann, wenn das Gasgemisch keine solchen Bestandteile enthält, die von Kupfersulfatlösung absorbiert werden. Für die Absorption ist überdies eine genügende Menge von Reagens nötig, mehr als 2 Mol. Sulfat für 1 Mol. Phosphid. 1 ccm Lösung bindet 10 ccm Gas. Kohlenoxyd und Sauerstoff werden von der Kupfersulfatlösung aufgenommen, müssen daher anderweitig entfernt werden. *Tr.*

J. Riban. Über die Bestimmung von Phosphorwasserstoff in Gasgemischen [1]). — Joannis glaubt, daß Kupfersulfat einer salzsauren Kupferchlorürlösung zur Absorption von Phosphorwasserstoff vorzuziehen sei, weil nach ihm letztere Lösung Quecksilber angriffe. Verfasser der schon vor zehn Jahren die salzsaure Kupferchlorürlösung als Absorptionsmittel empfohlen hat, weist darauf hin, daß eine farblose Lösung das Quecksilber nicht angreift, auch wenn sie längere Zeit mit demselben in Berührung bleibt. Ist allerdings die Lösung gebräunt, so wird das Quecksilber leicht verändert, indem Cu_2Cl_2 regeneriert wird und Hg_2Cl_2 entsteht. Man hat im Quecksilber somit sogar ein sehr einfaches Mittel, um die Kupferchlorürlösung farblos zu machen, man braucht sie bloß mit etwas Quecksilber zu schütteln. Eine solche farblose Lösung absorbiert den Phosphorwasserstoff sehr rasch und mehr als das 100fache Volumen. Sie bleibt dabei absolut klar und farblos, was bei Kupfersulfat nicht der Fall ist, da hier ein schwarzes flockiges Magma entsteht. *Tr.*

Max Meyer. Verfahren zur Darstellung von Phosphormetallen, insbesondere von solchen mit hohem Phosphorgehalt. [D. R.-P. Nr. 105 834] [2]). — Die Phosphorverbindungen werden mit dem zu legierenden und gegebenenfalls gleichzeitig auszuscheidenden Metall zweckmäßig in Form von dessen Sauerstoffverbindungen im elektrischen Ofen behandelt, mit der Maßgabe, daß man zur Erreichung einer hohen Spannung und rascher Einleitung des Prozesses zwei indifferente Elektroden (Carborundum, Calciumcarbid, Magneteisen oder Ferrosilicium) verwendet, von denen die Kathode im Verlauf des Prozesses selbsttätig mit Metall umhüllt wird. Um einesteils eine Oxydation der Anode zu verhüten, anderenteils zur Vermeidung betriebsstörender Explosionen dauernd eine reduzierende Gasatmosphäre im Ofen zu erhalten, empfiehlt sich ein Zusatz von Kohle zur Beschickung. Die elektrolytische Wirkung bedingt selbstredend die Verwendung von

[1]) Compt. rend. 128, 1452—1453. — [2]) Patentbl. 20, 966.

Gleichstrom. Wo jedoch Wechsel- oder Mehrphasenstrom zur Verfügung ist, läßt sich das Verfahren mit Hilfe der beschriebenen Elektroden ebenfalls verwenden, doch muß alsdann die Kohle auch als Reduktionsmittel dienen. *Op.*

Hugo Biermann. Verfahren zur Überführung der flüssigen Schwefelphosphide in feste. [D. R.-P. Nr. 105 241][1]. — Das Verfahren, die flüssigen Schwefelphosphide in feste Form überzuführen, besteht darin, daß man die flüssigen Verbindungen unter Luftabschluß auf 300 bis 350° erhitzt. Man kann das Verfahren auch dahin abändern, daß man die Schwefelphosphide vor dem Erhitzen auf 300 bis 350° mit Glycerin zur Entfernung des Wassers behandelt und unter Glycerin längere Zeit im Heißwasserbade erhitzt. Die festen Verbindungen sind beständiger als die flüssigen und können daher gefahrlos gewerblich verwendet werden. *Op.*

L. Ferrand. Über einige metallische Sulphophosphide[2]. — Zur Darstellung dieser Verbindungen hat Verfasser fast ausschließlich die von Friedel[3] angegebene Methode benutzt, indem er eine Mischung der drei Komponenten in berechneter Menge im Rohr erhitzt. In einigen Versuchen wurden die Metallsulfide mit überschüssigem Phosphortri- oder -pentasulfid auf etwa 400° erhitzt; dabei entstanden jedoch fast nur Thiohypophosphate oder Thioorthophosphate, während beim Überleiten von Phosphorsulfiddämpfen über die Metallsulfide mit Hilfe eines Kohlensäurestromes mit einer oder zwei Ausnahmen keine einheitlichen Verbindungen erhalten wurden. *Kupfersulfophosphide*, Cu_3PS_3, in reflektiertem Lichte graue, im Durchschnitt rötliche Masse; Cu_3PS_4: gelbrot, amorph; $Cu_4P_2O_6$, amorphes, gelbes Pulver; $Cu_4P_2S_7$: kristallinische, im Durchschnitt rote Masse. *Eisensulfophosphide*: $\overset{II}{Fe}_2P_2S_6$, schwarze Lamellen. Fe_2PS_3, schwarze, kristallinische Masse. $Fe_2P_2S_7$, kleine, metallglänzende, hexagonale Lamellen. $Fe_3(PS_3)_2$, hexagonale Lamellen, in der Kälte unlöslich in Säuren; auch heiße Salzsäure sowie 40proz. Kalilösung sind ohne Wirkung. *Silbersulfophosphide*: Ag_4PS_3, schwarze Masse, aus sehr feinen, mikroskopischen Kristallen bestehend, unlöslich in Salpetersäure, wird von konzentrierter und heißer Salzsäure zersetzt. Ag_3PS_3, schwarze, nicht kristallinische Masse, sehr widerstandsfähig gegen Säuren. $Ag_4P_2S_7$: gelbe, kristallinische Masse, die von Salpetersäure nicht angegriffen wird. *Nickelsulfophosphide*: $Ni_2P_2S_6$: Kristallpulver aus braunschwarzen Lamellen bestehend, sehr beständig

[1] Patentbl. 20, 850. — [2] Ann. chim. phys. 17, 388—432. — [3] JB. f. 1894, S. 452.

gegenüber Wasser und Säuren. Ni_3PS_3: braunschwarze Masse oder braunes Kristallpulver. $Ni_2P_2S_7$: tiefbraunes Kristallpulver. *Chromsulfophosphide*: $Cr_2(PS_3)_2$, schwarzes Kristallpulver aus feinen, hexagonalen Lamellen bestehend. $Cr_3(PS_3)_2$, schwarzes, metallglänzendes Kristallpulver. $Cr_2P_2S_7$, schwarzes Kristallpulver, hexagonale Lamellen. *Zinksulfophosphide*, $Zn_2P_2S_6$, kompakte Masse, aus kleinen, hellgelben Lamellen bestehend. $Zn_3(PS_3)_2$, kristallisiert hexagonal, hellgelbe Lamellen, wird von Salpetersäure vollständig zersetzt. — $Zn_2P_2S_7$, kleine, hellgelbe Kristallnadeln. *Cadmiumsulfophosphide*, $Cd_2P_2S_6$, orangegelbe, kristallinische Masse, die sich in feuchter Luft teilweise zersetzt. — $Cd_2P_2O_7$, weiße kristallinische Masse, die in feuchter Luft schnell zersetzt wird, gegen Säuren aber beständig ist. — *Quecksilbersulfophosphide*, $Hg_3(PS_3)_2$, rote, kristallinische Masse, in der Kälte nicht, in der Wärme aber leicht durch Schwefelsäure angreifbar. $Hg_4P_2S_7$, rotes Kristallpulver. *Aluminiumsulfophosphide:* $Al_3(PS_3)_2$, lange, weiße Nadeln, die sogleich von feuchter Luft zersetzt werden. *Bleisulfophosphide*: $Pb_3(PS_3)_2$, hellgelbe, kristallinische Masse. $Pb_2P_2S_7$, rote Masse, scheinbar aus Oktaëder bestehend. *Cr.*

F. W. Aston. Über einige neue Apparate[1]. — Verfasser beschreibt zunächst einen Apparat, den er benutzt hat, um durch Einwirkung von PCl_5 auf eine organische Säure das entsprechende Chlorid darzustellen. Die Säure befindet sich in einem Extraktionsapparat, das PCl_5, in Chloroform gelöst, in einem Kolben. Das Chloroform entzieht, indem es verdunstet, dem Aufsatz die Säure, führt die Lösung in den Kolben zurück, wo es mit dem PCl_5 zur Reaktion gelangt. Der zweite vom Verfasser beschriebene Apparat ist eine neue Form eines Kühlers, der zum Kondensieren der Dämpfe bei Extraktionen dienen soll. *Tr.*

J. H. Kastle und W. A. Beatty. Über die Dissoziation von Phosphorpentabromid in organischen Lösungsmitteln[2]. — Verfasser machten an vielen Bromverbindungen die Beobachtung, daß sie zum mindesten eine gemeinsame Eigenschaft aufweisen, nämlich fest gelb sind und in inerten organischen Lösungsmitteln ($CHCl_3$, CS_2, Äther) eine rotgelbe Lösung geben, so daß die Vermutung nahe liegt, daß solche bromhaltige Körper ganz oder teilweise dissoziiert oder auch wohl unter Bromabspaltung zersetzt sind. Verfasser haben nun den Dissoziationsgrad von Phosphorpentabromid in CS_2-Lösung bestimmt, indem sie solche Lösungen kolorimetrisch mit einer Lösung von Brom in CS_2 verglichen und

[1]) Chem. News 79, 217. — [2]) Amer. Chem. J. 21, 392—398.

den Bromgehalt der letzteren titrimetrisch ermittelten. In CS_2 wird PBr_5 in 2 Br und PBr_3 völlig dissoziiert. In Lösungen von CCl_4 kann bei Verdünnungen von $^1/_{40}$ bis $^1/_{400}$ Phosphorpentabromid bis zu 90 Proz. dissoziiert werden. *Tr.*

A. Michaelis und M. Pitsch. Über die niederen Oxyde des Phosphors [1]). — Verfasser geben in ihrer Arbeit zunächst eine sehr ausführliche Literaturübersicht, die für eine große Reihe von niederen Oxyden des Phosphors sprechen dürfte. Die wiederholte Untersuchung zeigt jedoch, daß mit Sicherheit nur ein niederes Oxyd des Phosphors von der Zusammensetzung P_4O existiert, das nach Le Verrier als *Phosphorsuboxyd* bezeichnet werden soll. Die Methode zur Darstellung dieses Suboxydes von Le Verrier gibt nur geringe Ausbeute. In beliebiger Menge gelingt jedoch die Darstellung des Suboxydes nach folgenden zwei Methoden. Nach der ersten Methode löst man gewöhnlichen regulären Phosphor in wässerig alkoholischem Kali; es entsteht unter Entwickelung von Wasserstoff und etwas Phosphorwasserstoff eine dunkelrote Flüssigkeit, aus der verdünnte Säuren reichliche Mengen von Phosphorsuboxyd abscheiden, $P_4 + H_2O = P_4O + H_2$. Das zweite Verfahren beruht darin, der unterphosphorigen Säure Wasser zu entziehen, P_2O ist dann nicht existenzfähig und geht sofort unter O-Abgabe in P_4O über ($4H_3PO_2 = 2P_2O + 6H_2O$; $2P_2O = P_4O + O$). Als wasserentziehendes Mittel eignet sich am besten Essigsäureanhydrid. Das Phosphorsuboxyd, P_4O, ist ein feines, orangerotes Pulver vom spez. Gew. 1,9123 bei 26°. An trockener Luft kann das Suboxyd ziemlich hoch erhitzt werden, ohne sich zu entzünden, feucht, auf 90° erwärmt, entzündet es sich leicht. Trocken, in indifferentem Gas erhitzt, destilliert Phosphor ab und P_2O_5 bleibt zurück. Halogene wirken auf das Oxyd ein. Alkoholisch wässerige Natron- oder Kalilauge löst das Suboxyd mit dunkelroter Farbe. Bleibt eine solche Lösung stehen, oder erwärmt man sie, so entfärbt sie sich unter Entwickelung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff und in Lösung bleibt unterphosphorigsaures Alkali ($P_4O + 7H_2O = 4H_3PO_2 + H_2$). Verfasser haben dann noch in anderer Weise dargestellte, nicht ganz reine Phosphorsuboxyde, die sie aus unterphosphoriger Säure und Säurechloriden (CH_3COCl, PCl_3) hergestellt hatten, untersucht. Die Oxyde von Franke, Gautier, Pelouze u. a. sind von den genannten Autoren immer so analysiert, daß sie keine Garantie der Reinheit boten. Zum Schluß ihrer Arbeit beschreiben Ver-

[1]) Ann. Chem. 310, 45—74; vergl. diesen JB., S. 480.

fasser noch die angewandten analytischen Methoden, die sich auf die Bestimmung des Phosphors, des Sauerstoffs, sowie Prüfung auf Wasserstoff bezw. Wasser erstrecken. *Tr.*

David Leonhard Chapmann und F. Austin Lidbury. Nichtexistenz des sogenannten Phosphorsuboxydes [1]). — Verfasser haben nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften die Darstellung von *Phosphorsuboxyd*, P_4O, versucht, und kommen auf Grund ihrer Versuche zu der Ansicht, daß ein solches überhaupt nicht existiert, sondern bloß als verunreinigter, roter Phosphor zu betrachten ist, da weder physikalische noch chemische Eigenschaften von Verfassern erkannt werden konnten, wodurch sich beide Körper unterscheiden. Die unreine Natur des so erhaltenen roten Phosphors, der als Phosphorsuboxyd beschrieben ist, führen sie auf die hygroskopische Beschaffenheit zurück und die Tendenz, bei Gegenwart von Wasser sich oberflächlich zu oxydieren. Auch stimmen die Analysen nicht mit den Werten, welche die Formel P_4O verlangt, überein. *Tr.*

L. Vanino. Über eine allgemeine Eigenschaft der phosphorigen Säure [2]). — Verfasser zeigt, daß phosphorige Säure, ähnlich wie viele organische Substanzen, den Eintritt gewisser Reaktionen verhindert. So verhindert z. B. die phosphorige Säure bei einer Kupfersulfatlösung die Abscheidung des Kupferhydroxydes durch Natronlauge. Auch bei den Salzen der alkalischen Erden, bei Cadmium-, Kobalt-, Nickel- und Eisensalzen lassen sich auf diese Weise alkalisch reagierende Lösungen bereiten. Bei Silber- und Quecksilbersalzen versagt hingegen diese Reaktion. Die Lösungen sind gegen Soda meist beständig, während sie gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammon ein verschiedenes Verhalten zeigen. Es scheinen, ähnlich wie bei der arsenigen Säure, zunächst einfache Salze zu entstehen, die sich mit dem phosphorigsauren Alkali zu Doppelsalzen umsetzen. *Tr.*

Jules Joffre. Notiz über Phosphate [3]). — In einer früheren Mitteilung hat Verfasser gezeigt, daß die Löslichkeit des Apatits und des Tricalciumphosphats verschieden sind in reinem Wasser und in CO_2-haltigem Wasser. Solche Eigenschaften sind nun von mehr oder weniger großem Einfluß auf die Vegetation, wenn man verschiedene Phosphate zum Düngen benutzt. Verfasser hat mit weißem Senf Kulturversuche gemacht, um diesen Einfluß zu studieren. Apatit erwies sich hierbei als sehr schwach, sowohl auf

[1]) Chem. Soc. J. 75, 973—978. — [2]) Pharm. Centr.-H. 40, 637—638. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 511—513.

reinem Sand als auch auf Sand, der mit Heideerde von kohlensaurem Kalk versetzt war. Tricalciumphosphat, als Knochenasche angewandt, erwies sich wirksamer, noch besser wirkte gelatinöses Tricalciumphosphat, während das wasserlösliche Monocalciumphosphat den größten Wirkungswert zeigte. *Tr.*

Georg Schüler. Verfahren zur Darstellung von hochprozentigem Doppelsuperphosphat. [D. R.-P. Nr. 104364][1]). — Das Rohphosphatmehl wird mit Phosphorsäure von einem spezifischen Gewicht unter 1,5, z. B. 1,38, andauernd bis zur Erreichung einer Siedetemperatur von 110 bis 115° erhitzt. Hierbei kann die Phosphorsäure durch Monocalciumphosphatlösung ersetzt werden, welche durch Auslaugen von Superphosphat gewonnen ist und zweckmäßig das spez. Gew. 1,26 bis 1,41 besitzt. Das erzielte Produkt ist frei von Pyrophosphorsäure und enthält 50 bis 52 Proz. wasserlösliche Phosphorsäure, bei Verarbeitung hochgrädiger Apatite, Guanos oder Knochenasche selbst über 54 Proz., während das bisher bekannte hochgrädigste Doppelsuperphosphat nur 42 bis 45 Proz. wasserlösliche Phosphorsäure enthielt. *Op.*

Ferd. Lorenzen. Verfahren zum Aufschließen von Phosphaten mittels verdünnter Schwefelsäure. [D. R.-P. Nr. 101206][2]). — Beim Aufschließen der Phosphate werden der verdünnten Schwefelsäure leicht verdunstende, die Reaktion nicht beeinträchtigende Substanzen, wie Flußsäure, schweflige Säure, Benzol oder Vorläufe der Petroleumraffinerie, zugesetzt, welche beim Verdampfen das breiige Superphosphat auflockern und Wasserdampf mitreißen. Ferner wird die breiige Superphosphatmasse aus der üblichen Mischvorrichtung zunächst in zwischen dieser und den Aufschließkammern angeordnete heizbare Verdunstungs- oder Trockenapparate gebracht, besonders auf flache Schalen mit Rührwerk oder auf feste drehbare, schräge Trockenschränke oder Podeste, welche durch Dampf beheizt werden und mit Abstrichvorrichtungen versehen sind. *Op.*

Carl Heinrich Knoop. Verfahren zur Darstellung citratlöslicher Phosphate aus natürlichen Phosphaten. [D. R.-P. Nr. 101905][3]). — Natürliche Phosphate, wie Phosphorit oder auch Knochen, werden mit den Silikaten der Alkalien und alkalischen Erden oder Rohstoffen zur Bildung derselben bei Gelb- bis Weißglut zusammengeschmolzen, so z. B. 100 Tle. Phosphorit mit 80 Tln. Kreide, 60 Tln. Sulfat und 54 Tln. Sand oder aber 100 Tle. Phosphorit, 36 Tle. Kreide, 185 Tle. kristallisierte

[1]) Patentbl. 20, 793. — [2]) Daselbst, S. 170. — [3]) Daselbst, S. 112.

schwefelsaure Kalimagnesia und 54 Tle. Sand. Die in den Schmelzprodukten enthaltene Phosphorsäure erweist sich als vollständig löslich in Wagnerscher Citratlösung. Vermutlich entstehen in den Schmelzen Verbindungen der Phosphorkieselsäure mit den Alkalien und alkalischen Erden. *Op.*

Die Bestimmung der Sesquioxyde in Phosphaten [1]. — Da in Nr. 185 der Phosphatindustrie sich ein Artikel „Eine Frage von großer Wichtigkeit" befindet, durch welchen die Glasersche Methode zur Bestimmung der Sesquioxyde von Eisen und Tonerde in Floridaphosphaten in Mißkredit gebracht wird, so widerlegt der Verein deutscher Düngerfabrikanten, Hamburg, die in dem genannten Artikel gemachten Angaben, indem er auf ihre Hinfälligkeit hinweist. *Tr.*

Adolf Jolles. Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure im Wasser [2]. — Diese Methode, welche zur Bestimmung der Phosphorsäure im Wasser dienen soll, beruht auf den gelben Färbungen, welche bei geringen Mengen von phosphorsauren Salzen mit Kaliummolybdat entstehen, deren Intensität mit der Temperatur zunimmt und bei 80° ihr Maximum erreicht. In 20 ccm Flüssigkeit kann man in der Kälte noch 0,000025 g P_2O_5, in der Wärme 0,0000025 g P_2O_5 erkennen. Man bringt von der zu untersuchenden farblosen Flüssigkeit 20 ccm in ein Reagenzglas und vergleicht mit einer Lösung von bekanntem Phosphorsäuregehalt, nachdem man das Reagens zugesetzt und in beiden Fällen auf 80° erwärmt hat. Bei mehr als 0,001 g P_2O_5 in 20 ccm tritt Trübung ein, in solchen Fällen muß man verdünnen. Als Reagens dient reinstes Kaliummolybdat (8 g in 50 ccm H_2O, mit 50 ccm HNO_3, [1,2] vermischt). Kieselsäure veranlaßt erhebliche Fehlerquellen, muß daher vorher vollkommen entfernt werden. *Tr.*

F. P. Veitch. Die direkte Bestimmung der nützlichen Phosphorsäure [3]. — Die von Roß vorgeschlagene Methode zur direkten Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure gibt keine übereinstimmenden Resultate mit der offiziellen Methode. Da erstere Methode die im Waschwasser des citratunlöslichen Anteiles enthaltene Phosphorsäure nicht beachtet, so erklärt sich die erwähnte Differenz. Der vom Waschwasser mitgenommene Betrag an Phosphorsäure wird natürlich von der Art des Waschens des citrat-

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 647—648; Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 830 u. Chem. Ind. 22, 343. — [2]) Arch. Hyg. 34, 22—30. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1090—1094.

unlöslichen Anteiles abhängig sein. Verfasser hat nun die offizielle Methode mit der Citrat- und der Molybdänmethode verglichen, indem er mit Magnesiamixtur bezw. Molybdänlösung fällte und zwar die gemischten Filtrate, welche das Wasser- und das Citratlösliche enthielten. Hierbei ergab die Citratmethode immer niedrigere Werte als die Molybdänmethode. Vielleicht bedingt ein Überschuß von Citrat bei der ersteren Methode diesen Fehler. Die Molybdänmethode liefert gute Resultate. Organische Substanzen scheinen nach Ansicht des Verfassers auf eine vollständige Ausfällung des Ammoniumphosphormolybdatniederschlages keinen so großen nachteiligen Einfluß zu haben, wie man wohl anzunehmen geneigt ist. *Tr.*

Emmerling. Über die verschiedenen Formen der Phosphorsäure im Boden und deren Bestimmung[1]). — Verfasser bespricht die Hauptformen der Phosphorsäure im Boden und berücksichtigt hierbei 1. die Apatitform, die als Urquelle für die Phosphorverbindungen zu betrachten ist und in den ursprünglichen bodenbildenden Mineralien und Felsarten auftritt. 2. Die absorbierbaren Formen der Phosphorsäure einschließlich der leicht löslichen Formen, wie Calciumphosphat. 3. Gewisse schwer lösliche Phosphate. 4. Phosphorsäure, bezw. Phosphor in organischer Verbindungsform, namentlich als Bestandteil von Humuskörpern. Nachdem Verfasser die verschiedenen Bestimmungsmethoden zur Bestimmung der einzelnen Formen besprochen hat, wird von Schulze der Wunsch ausgesprochen, daß Versuchsstationen eine Bestimmungsmethode für die Bodenphosphorsäure ausarbeiten möchten und zwar nach der Richtung, daß diejenige Phosphorsäuremenge bestimmt wird, welche der Vegetationsversuch als wirksam anzeigt. Hierauf antwortet Wilfarth, daß dies einstweilen unmöglich, überhaupt aber zweifelhaft erscheine. Man solle den Vegetationsversuch selbst an Stelle der chemischen Analyse benutzen, dies sei einfacher. *Tr.*

A. Herzfeld. Zur Bestimmung der in zweiprozentiger Citronensäure löslichen Phosphorsäure[2]). — Die vom Verbande landwirtschaftlicher Versuchsstationen angenommene Wagnersche Methode soll nach Verfasser insofern unzuverlässig sein, als durch die 2proz. Citronensäurelösung nicht unwesentliche Mengen von Silikaten aus der Substanz gelöst werden. Solche gelöste Kieselsäure geht in den Molybdänniederschlag ein, wird durch Ammoniak

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 52, 60—72. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1899, S. 862—863; Ref. Chem. Centr. 70, II, 1139.

gelöst und findet sich dann wieder im Magnesianiederschlage. 3,6 Proz. citronensäurelösliche Phosphorsäure wurden auf diese Weise zuviel gefunden. Verfasser bittet, diese Angelegenheit auch anderweitig zu prüfen. *Tr.*

Wagner. Die Bestimmung der wirksamen Phosphorsäure in Thomasmehlen mit 2proz. Citronensäurelösung[1]). — Da der Wirkungswert der Phosphorsäure in verschiedenen Thomasmehlen ein sehr ungleicher ist, so hat Verfasser eine Analysenmethode vorgeschlagen, die bei hinreichender Genauigkeit für die Praxis Resultate gibt, die sich mit den Ergebnissen der Düngungsversuche decken. Durch Zuschmelzen von Kieselsäure und erheblich höheren Kalkzuschlag suchte man leichter lösliche Thomasmehle zu bereiten und so kam es, daß die nach der alten Citratmethode vorgeschlagene Säuremenge sich nicht mehr als ausreichend erwies. Verfasser hat nun mit Thomasmehlen aus 28 verschiedenen Werken zweijährige Vegetationsversuche ausgeführt und gefunden, daß man richtige Resultate erhält, wenn man den Gehalt an freier Citronensäure von 1,4 auf 2 Proz. erhöht und einfach eine wässerige Lösung freier Citronensäure verwendet, die 20 g Säure im Liter enthält. In Tabellen werden vergleichende Untersuchungen nach neuer und alter Methode angeführt und die neue Methode ist als die richtigere von beiden erkannt worden. Der Düngerausschuß beantragt, den Verbandsmitgliedern Thomasphosphatmehle verschiedenen Ursprungs zur vergleichenden Untersuchung nach beiden Methoden zu übersenden und nach Abschluß dieser Untersuchungen über die eventuelle Einführung der neuen Wagnerschen Methode beraten zu lassen. Auch solle der Wirkungswert der Thomasmehle auf Grund der nach der neuen Citratmethode bestimmten Citratlöslichkeit durch Vegetationsversuche festgestellt werden. Der Antrag wird einstimmig angenommen. *Tr.*

Maercker. Über die neue Methode der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasphosphatmehlen[2]). — Es liegt in diesem Bericht ein Vergleich zwischen der neuen Wagnerschen Citratmethode und der alten Citratmethode vor, bei welcher bei Anwendung einer 1,4 Proz. freie Citronensäure enthaltenden Ammoniumcitratlösung nicht mehr befriedigende Übereinstimmung mit den Vegetationsversuchen sich ergeben hatte. Nach Wagner wird eine 2proz. Citronensäurelösung unter Weglassung des Ammoncitrats angewandt. Untersucht wurden in dieser Hinsicht zwölf Thomasphosphatmehle nach der alten und neuen

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 52, 10—25. — [2]) Daselbst, S. 83—107.

Citratmethode, und die neue Citratmethode wurde mit der Molybdänmethode verglichen, wobei letztere sehr viel schlechtere Übereinstimmung zeigt als die direkte Fällung aus Citratlösung. Die Wagnersche Methode wird dann vom Verband angenommen, nachdem im Anschluß an den Bericht ein diesbezüglicher Antrag gestellt worden war, und soll vom 1. November ab ausgeführt werden. Die Analysenlatitüde wird vorläufig bei 0,75 Proz. belassen, doch sollen noch eingehende Untersuchungen über die neue Methode angestellt werden und soll hierüber in einer Verbandsversammlung nach zwei Monaten Bericht erstattet und die Analysenlatitüde endgültig beschlossen werden. *Tr.*

M. Maercker. Über die Ergebnisse der im Auftrage des „Verbandes der Versuchsstationen im Deutschen Reiche" behufs Feststellung des Analysenspielraumes der Methode zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure ausgeführten Untersuchung [1]. — Es liegt ein Bericht über die Versuchsergebnisse vor, welche von verschiedenen Versuchsstationen mit Thomasphosphatmehlen nach der neuen Methode von Wagner ausgeführt wurden. Auch die Ergebnisse von Proben, die zwischen den verschiedenen Versuchsstationen ausgetauscht wurden, sind tabellarisch zusammengestellt. Bei 92,1 Proz. aller ausgeführten Untersuchungen betrug die Abweichung von der höchsten bis zur niedrigsten Bestimmung nicht mehr als 0,5 Proz., d. h. wahrscheinlich vom wirklichen Gehalt nicht mehr als $\pm$ 0,25 Proz. (Geprüft an 504 Bestimmungen.) Die Fehlergrenze wird daher nach der Citronensäuremethode wesentlich herabgesetzt gegenüber der Citratmethode. *Tr.*

M. Passon. Über die Zuverlässigkeit der Böttcherschen Methode zur Untersuchung der Thomasmehle auf citratlösliche Phosphorsäure [2]. — Nachdem allgemein der Vorschlag von Wagner, die citratlösliche Phosphorsäure in Thomasmehlen durch Auslaugen der Mehle mit 2proz. Citronensäurelösung zu bestimmen, angenommen worden ist, hat man mit dieser Wagnerschen Methode die Böttchersche Methode der direkten Fällung mit citratlöslicher Magnesiamixtur in Verbindung gebracht. Verfasser weist nun an einem Thomasmehle nach, daß die Wagner-Böttchersche Methode nicht immer absolut genaue Resultate ergibt. Er erhielt z. B. nach dieser Methode als Mittel von fünf Bestimmungen 20,25 Proz. citr. P_2O_5, während nach der Molybdänmethode 19,74 bis 19,80 Proz. erhalten wurden. Es liegt Verfasser fern, durch dieses angeführte Beispiel die Methode etwa in Miß-

[1]) Landw. Vers.-Stat. 52, 119—136. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 3.

kredit zu bringen, doch möchte er zur Vorsicht mahnen, da bei langsamem Filtrieren eine etwaige Ausscheidung von Kieselsäure nicht ausgeschlossen scheint. *Tr.*

Deroide. Zur Verwendung der Citratmagnesialösung bei Bestimmung der Phosphorsäure[1]). — Als Verfasser eine alte, bereits einmal filtrierte Citratmagnesialösung benutzte, erhielt er in einem Superphosphat bedeutend weniger Phosphorsäure, als der Wirklichkeit entsprach. Der Fehler rührte davon her, daß die angewandte Lösung zu schwach geworden war und nicht mehr die richtige Menge Magnesia enthielt. Verfasser warnt daher vor solchen Lösungen. *Tr.*

F. W. Dafert. Zur Bewertung des Thomasschlackenmehls[2]). — Verfasser, der schon früher nicht damit einverstanden war, daß die Citratlöslichkeit als Maß für den landwirtschaftlichen Wert einer Thomasschlacke angesehen werden soll, und der auch auf die Unzukömmlichkeiten hinwies, die in analytischer Beziehung mit der Bewertung der Thomasschlacke an citratlöslicher Phosphorsäure verbunden sind, sucht die Frage an Hand von Analysen zu entscheiden, ob die citratlösliche Phosphorsäure überhaupt ein analytisch fester Begriff ist. Wenn auch die als Beweis für seine Ansicht mitgeteilten Analysen annähernd mit den Kontrollanalysen sich decken, so meint Verfasser trotzdem, daß die Untersuchungsergebnisse nicht sicher genug seien, da nicht selten an einem Orte übereinstimmend ein bis 3 Proz. höherer Wert an citratlöslicher Phosphorsäure sich ergab als an einem anderen Orte. Außer der Geschicklichkeit und Gewissenhaftigkeit des Analytikers spielen hierbei noch andere und zwar unkontrollierbare Umstände mit. Verfasser meint daher, daß eine solche Methode, deren Ausführung Anforderungen an die persönliche Geschicklichkeit stelle, welchen selbst ein tüchtiger Analytiker nicht gewachsen ist, einen praktischen Wert nicht besitze. *Tr.*

Armand Dezsö Herzfelder. Untersuchungen über die Thomasschlacke. I. Beiträge zur Konstitution der Thomasschlacke[3]). — Nach L. Grandeau soll der citratlösliche Teil der Thomasschlacke der Formel $P_2O_5 . 4CaO + SiO_2 . CaO$ entsprechen. Verfasser hat nun, um die Frage zu entscheiden, in welcher leicht löslichen Verbindung die Phosphorsäure in der Thomasschlacke enthalten ist, das Verhalten der Thomasschlacke gegen die von

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 4, 83–85; Ref. Chem. Centr. 70, I, 903. — [2]) Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Öst. 2, 467—476; Ref. Chem. Centr. 70, II, 727. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 52, 291—314.

Wagner empfohlene Lösung gemessen. Zunächst wurde die lösende Kraft dieser Lösung ermittelt, desgleichen das Verhältnis derselben zur Citronensäure und zum citronensauren Ammon bei verschiedener Konzentration. Der Einfluß der Zeitdauer des Ausschüttelns sowie derjenige der angewandten Substanzmenge auf die lösende Kraft der Citronensäure bezw. des citronensauren Ammons und auf die Wagnersche Lösung wurde ferner festgestellt. Zur Lösung dieser Fragen wurden Versuche zunächst mit einem Tricalciumphosphat angestellt. Die zweite Aufgabe, welche sich Verfasser stellt, war die Bestimmung der Löslichkeit der Thomasschlacke in Citronensäure, citronensaurem Ammon, sowie anderen schwachen verdünnten Säuren, sowie die Untersuchung des Einflusses, den der eine oder andere in der Schlacke vorhandene Körper auf die Löslichkeit ausübt. Drittens werden die Resultate der verschiedenen Phosphorsäurebestimmungsmethoden an Thomasschlacken verglichen. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß der citratlösliche Teil der Phosphorsäure in der Schlacke als Tricalciumphosphat vorhanden ist. II. *Einiges über Wagners Methode zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasschlacken.* Um die Frage nach der Genauigkeit der Wagnerschen Methode zu entscheiden, berücksichtigt Verfasser zunächst die Zusammensetzung der Schlacke und die Wirkung jedes einzelnen Bestandteiles derselben auf die Wagnersche Lösung. Die Resultate können, wenn man die einzelnen Fehler summiert, um 2 bis 3 Proz. von der Wirklichkeit abweichen, während die bei Kontrollanalysen von Wagner zugelassene maximale Fehlergrenze 0,75 Proz. beträgt. Der Einwand, daß die Fehler sich gegenseitig aufheben, ist nach Verfasser nicht stichhaltig. *Tr.*

Maercker. Über das Absieben der Thomasmehle vor der Analyse[1]). — Da nicht einheitlich das Absieben von Eisenstücken und gröberen Teilen des Thomasphosphatmehles bei Herstellung der Durchschnittsprobe angewandt werde, so bringt Verfasser im Auftrag des Düngerausschusses folgenden Antrag vor: „Thomasphosphatmehle sind durch ein Zweimillimetersieb abzusieben, wenn sie gröbere Bestandteile enthalten, und die gröberen Teile sind durch leichtes Zudrücken auf dem Siebe zu verteilen. Die Phosphorsäurebestimmung wird mit dem durchgesiebten Teile ausgeführt und solle das Ergebnis unter Berücksichtigung der groben Teile berechnet werden". Dieser Antrag wird einstimmig angenommen. *Tr.*

[1]) Landw. Vers.-Stat. 52, 7—10.

C. Aschman. Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in den Thomasschlacken[1]). — Verfasser bedient sich zum Aufschließen der Nitroschwefelsäure [420 g HNO_3 (1,2) und 50 g konz. H_2SO_4 auf 10 Liter verdünnt] und fällt dann die Phosphorsäure aus der erhaltenen Lösung direkt mit Magnesiamixtur; nur in einigen leicht erkennbaren Fällen muß die Molybdänmethode angewendet werden. 5 g Thomasmehl werden in $^1/_2$-Literflasche mit obigem Säuregemisch eine halbe Stunde mit einer Rotiermaschine, die pro Minute 40 bis 45 Touren macht, geschüttelt. Nach sofortigem Filtrieren läßt man zwölf Stunden stehen, damit der Gips sich absetzt. Zu 50 ccm des Filtrates gibt man dann 10 ccm Citronensäurelösung und Ammoniak, bis ganz schwache alkalische Reaktion durch ein Lackmuspapier angezeigt wird. Nachdem man noch 50 ccm Wasser zugefügt, fällt man nach 20 minutigem Abkühlen aus der klaren Lösung die Phosphorsäure mit 20 ccm Magnesiamixtur unter halbstündigem Umrühren aus. Nach ein bis zwei Stunden wird dann der Niederschlag abfiltriert und in bekannter Weise weiter behandelt. Für den Fall, daß durch citronensaures Ammon flockige Kieselsäure sich abscheidet, muß die nitroschwefelsaure Lösung mit Molybdänlösung vorher in bekannter Weise gefällt werden. *Tr.*

L. Schucht. Über den gegenwärtigen Stand der Frage nach dem Zurückgehen der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten[2]). — Seit man Mineralphosphate in der Superphosphatfabrikation verwertet, hat man eine Erscheinung beobachtet, welche die aus Knochenphosphaten und Guano bereiteten Superphosphate nicht zeigen, nämlich, daß die löslich gemachte Phosphorsäure zurückging, d. h. allmählich wieder unlöslich wurde. Man hat im Laufe der Zeit erkannt, welche Körper das Zurückgehen verursachen und lernte es auch, wie und wie weit dem mit Erfolg entgegenzutreten sei. Bevor man an die Verarbeitung eines Phosphates geht, ist eine vollständige Analyse der Durchschnittsprobe Vorbedingung, man berechnet dann die Schwefelsäuremenge und macht unter Zuschlag des nötigen Säureüberschusses Probeaufschlüsse. Diese Probeaufschlüsse lehren, wieviel Phosphorsäure überhaupt löslich gemacht werden kann, wieweit das Phosphat zersetzbar ist. Wenn der Superphosphatfabrikant die Bestandteile des Mineralphosphats genau kennt und richtig zu beurteilen vermag, so ist die Frage des Zurückgehens so gut wie beseitigt. Ein Zurückgehen kann überhaupt erst eintreten, wenn das auf Lager gebrachte Super-

[1]) Chemikerzeit. 23, 435—436. — [2]) Chem. Ind. 22, 152—155.

phosphat nicht mehr locker liegt, sondern infolge Aufschüttung nach und nach eine zusammenhängende Masse bildet. Verfasser bespricht nun die verschiedenen Bedingungen, unter denen ein Superphosphat zurückgehen kann, die von einem Gehalte an Eisenoxyd, Tonerde und Kieselsäure abhängig sind. Die schädliche Wirkung der Silikate läßt sich vermeiden, wenn man fluorarme, silikatreiche Phosphate unter Zusatz von gemahlenem Flußspat aufschließt. *Tr.*

W. Hoffmeister. Die Phosphate und das Humussäureverfahren [1]. — Verfasser bespricht zunächst Einzelheiten über die Fällungsmethoden der Phosphorsäure aus ihren Lösungen der Thomasschlacke. So sei bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure Kochen mit Salpetersäure nötig, um Meta- in Orthophosphorsäure überzuführen. Die Differenz könne sonst 0,4 bis 0,6 Proz. betragen. Bei der Bestimmung der citronensäureunlöslichen Phosphorsäure sei in vielen Fällen die Behandlung mit Salpetersäure nötig. Verfasser betont dann die Vorzüge seines früher schon beschriebenen Verfahrens, das besonders brauchbar in der Hand nicht kritisch arbeitender, sondern mechanisch arbeitender Kräfte sein soll, allerdings 0,1 Proz. mehr als das Molybdänsäureverfahren gibt. In einer Tabelle sind Thomasschlackenanalysen nach dem Humussäureverfahren angeführt und mit Ergebnissen nach dem Wagnerschen Verfahren verglichen. Die Abweichungen sind kaum größer als diejenigen der unmittelbaren, direkten Fällungsmethode. Die Phosphorsäure geht nach dieser Methode in Lösung, indem der Kalk des Phosphats als kohlensaurer oder humussaurer Kalk ausgeschieden wird. Mit der Phosphorsäure geht auch Kieselsäure in Lösung und zwar im allgemeinen mit der Phosphorsäure steigend. Beide Säuren scheinen hinsichtlich ihrer Löslichkeit in gewisser Beziehung zueinander zu stehen, und scheint die eine die Löslichkeit der anderen zu fördern. Öfters tritt bei solchen Phosphaten ein Versagen der Löslichkeit der Phosphorsäure ein, die mit gewöhnlichem Sand erhebliche Mengen, mit erschöpftem Sand aber nur Spuren Phosphorsäure geben, so daß die lösliche Kieselsäure resp. die löslichen Silikate nach dieser Richtung hin eine wichtige Rolle spielen. Humussäure, Kieselsäure und Phosphorsäure, resp. die Verbindungen derselben mit Ammoniak oder Alkalien gehen gemeinsam in Lösung und erscheinen in einer Form, wie sie im Boden auftreten und voraussichtlich auch in die Pflanzen gelangen können. *Tr.*

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 52, 329—345

Henri Lasne. Nachweis von betrügerischen Zusätzen zu Knochensuperphosphat[1]). — Auf mikroskopischem oder chemischem Wege kann die Prüfung geschehen. Im ersten Falle muß die Substanz passend vorbereitet werden. Aufgeschlossene Phosphorsäure wird durch Ammoniumcitrat gelöst, während Knochenbestandteile, nicht aber Mineralphosphate durch verdünnte Essigsäure gelöst werden. Von verdünnter Salzsäure werden zwar die Mineralphosphate, nicht aber die Gangart vorhandener Mineralien, sowie organische Reste gelöst. Die zu untersuchende Substanz wird zunächst mit 3proz. Essigsäure, dann mit konzentrierter Ammoniumcitratlösung (100 ccm enthalten 40 g Citronensäure) behandelt und nach dem Auswaschen mikroskopisch untersucht. Gips erkennt Verfasser an den begleitenden $BaSO_4$-Kriställchen. Phosphate von Nordfrankreich und Belgien geben sich durch Foraminiferen, die in ihnen enthalten sind, zu erkennen. Bei Algier- und Tunisphosphaten sind diese schwerer nachzuweisen, doch zeigen diese reichlich Reste von Gräten und Fischzähnen. Letztere beiden Bestandteile sind auch im Florida- und Carolinaphosphat enthalten, in letzterem auch Quarzeinschlüsse. An besonderer Struktur geben sich die Phosphate von Lot, Andalusien und Nordalgier zu erkennen. Zusatz von präzipitiertem Phosphat ist mikroskopisch nicht nachzuweisen. Muskel- und Hornsubstanz kann von ungenügender Knochenreinigung herrühren, Haare und Hautteile lassen auf Zusätze von Rückständen der Leimfabrikation schließen. *Tr.*

R. F. Weinland und J. Alfa. Über fluorierte Phosphate vergl. diesen JB., S. 399. *Bdl.*

Arsen. Antimon. Wismut. Vanadin. Niob. Tantal.

Armand Gautier. Über das normale Vorkommen von Arsen bei den Tieren und seine Lokalisation in gewissen Organen[2]). — Verfasser erwähnt zunächst, daß arsenhaltige Substanzen bereits bei asiatischen Völkern, den alten Griechen und Römern als Mittel gegen Augen- und Hautkrankheiten Verwendung fanden. Er selbst hat auch die nicht giftige Kakodylsäure hauptsächlich bei Brustkrankheiten, Malaria u. s. w. seit einigen Jahren mit Erfolg benutzt und seitdem werden in Frankreich und Deutschland große Mengen fabrikmäßig gewonnen. Verfasser hat nun

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 4, 325—331; Ref. Chem. Centr. 70, II, 973—974. — [2]) Compt. rend. 129, 929—936.

versucht, ob das Arsen, welches bei gewissen Krankheiten Verwendung findet, die als eine Folge einer funktionellen Veränderung der Schilddrüse anzusehen sind, nicht als normaler Bestandteil in irgend einem unserer Organe enthalten ist. Er fand nun, daß bei Herbivoren, Carnivoren und dem Menschen das Arsen in geringer, aber wägbarer Menge als konstanter Bestandteil in der Schilddrüse, sowie in noch geringerer Menge auch in einigen anderen Organen enthalten ist. Außer in der Schilddrüse fand es Verfasser noch im Thymus (Bröschen), Gehirn, sowie in Spuren in der Haut. Die vom Verfasser benutzte Methode gestattete in 100 g frischen Organen noch den Nachweis von 0,005 mg Arsen. In 127 g menschlicher Schilddrüse wurde etwa 1 mg Arsen gefunden. Höchstwahrscheinlich wird vom Tier das Arsen durch gewisse Nahrungsmittel aufgenommen, doch läßt es sich selbst nicht in Spuren im Blute nachweisen. In den Organen, in welchen es vorkommt, scheint es in Form von *Arsennucleïnen* vorzukommen, die in den Zellkernen und ohne Zweifel auch in den chromatophylen Granulationen des Protoplasmas dieser Organe eine wichtige Rolle spielen. Es findet sich deshalb Arsen im Gewebe und das Arsen ist ein Heilmittel bei den Drüsenkrankheiten. Die Toxikologen müßten auf dieses normale Vorkommen des Arsens Rücksicht nehmen. *Tr.*

Thorn Smith. Die Bestimmung von Arsen im Parisergrün [1]). — Kocht man das Parisergrün mit Natronlauge, so entsteht Cu_2O auf Kosten des Kupferarsenits und ein Teil des Arsenits wird zu Arsenat, in diesem Falle zu Natriumarsenat, oxydiert. Man filtriert ab, konzentriert das Filtrat, säuert mit starker Salzsäure an und setzt Jodkalium hinzu. Nach zehn Minuten langem Stehen verdünnt man mit Wasser, fügt eine verdünnte Lösung von Natriumhyposulfit hinzu, bis die Färbung verschwunden ist, macht mit trockenem Natriumcarbonat neutral, fügt überschüssiges Natriumbicarbonat hinzu und titriert mit $^1/_{10}$-Normaljodlösung unter Zusatz von Stärke. *Tr.*

Armand Gautier. Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Mengen von Arsen in den Organen [2]). — Man übergießt 100 g des frischen Untersuchungsmaterials mit 30 bis 60 g reiner Salpetersäure, fügt 1 g Schwefelsäure hinzu, erhitzt in einer Porzellanschale, bis nach völliger Verflüssigung sich die Masse verdickt, dann entfernt man die Flamme, gibt wieder 8 bis 10 g reine Schwefelsäure hinzu und erhitzt von neuem sehr stark. Um die organische Sub-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 769—772. — [2]) Compt. rend. 129, 936—938.

stanz zu zerstören, gibt man von Zeit zu Zeit geringe Mengen Salpetersäure hinzu und erhitzt bis zu dem Punkte, wo Schwefelsäuredämpfe auftreten und so lange, bis schließlich eine braune, beim Siedepunkte der Schwefelsäure unverkohlbare flüssige Masse in der Schale enthalten ist. Wirkt Salpetersäure nicht mehr oxydierend, so vertreibt man die letzten Spuren derselben, läßt erkalten, gibt nochmals wenig Schwefelsäure hinzu und gießt die Lösung in 600 bis 700 ccm Wasser. Die filtrierte Flüssigkeit wird nach Zusatz von 1 bis 2 ccm einer Lösung von schwefliger Säure in der Wärme mit H_2S behandelt. Nachdem die Fällung 12 Stunden gestanden hat, sammelt man sie, digeriert dann 30 bis 40 Minuten bei 40 bis 50° mit ammoniakalischem Wasser (1 : 20), filtriert, dampft vorsichtig ein, oxydiert den Rückstand bis zur Entfärbung mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, treibt dann die letzten Spuren Salpetersäure aus, verdünnt mit Wasser und prüft im Marshschen Apparate. Die allgemein übliche Zerstörungsmethode mittels Salzsäure und chlorsaurem Kalium hat Verluste zur Folge und Verfasser hat sich überzeugt, daß bei der Prüfung des Arsens in der Schilddrüse nach dieser Zerstörungsmethode der größte Teil des Arsens verloren geht. *Tr.*

W. Scholtz. Über den Nachweis von Arsen auf biologischem Wege in den Hautschuppen, Haaren, Schweiß und Urin[1]. — Diese Versuche wurden einerseits mittels des Marshschen Apparates, andererseits mit Hilfe des Schimmelpilzes Penicillium brevicaule ausgeführt. Während bei den in der Überschrift genannten Produkten durch die erstgenannte Methode Arsen nicht nachgewiesen werden konnte, gelang der Nachweis des Arsens auf biologischem Wege. Durch den bei Einwirkung des Schimmelpilzes auftretenden Knoblauchgeruch konnten noch $^1/_{200}$ bis $^1/_{500}$ mg Arsen erkannt werden. Bei Urin muß der Uringeruch durch vorheriges Schütteln mit Tierkohle beseitigt werden. *Tr.*

J. F. Bennett. Eine Modifikation der Pierceschen Methode zur Bestimmung von Arsen in Erzen[2]. — Verfasser führt die modifizierte Methode in folgender Weise aus. $^1/_2$ g feingepulverte Substanz wird mit der sechs- bis zehnfachen Menge eines Gemisches von gleichen Teilen Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit Wasser heiß ausgezogen und das Filtrat mit Essigsäure stark angesäuert. Durch Kochen entfernt man jetzt die CO_2, gibt dann Phenolphtaleïn hinzu und macht mit NaOH

[1]) Berl. klin. Wochenschr. 36, 913—915. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 431—435.

alkalisch. Nachdem man die rote Färbung durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure beseitigt hat, fügt man Silbernitrat hinzu und wäscht den entstandenen Niederschlag durch Dekantation aus. Man löst die Fällung hierauf in Salpetersäure und titriert das Silber nach Volhard mit Rhodankalium. Sind Chloride abwesend, so kann man den Niederschlag auch durch Erhitzen in metallisches Silber überführen. Letztere Methode gibt niedrigere Resultate als die erstere, doch läßt sich hier eine Korrektion anwenden, wenn man den Verlust an Silber nach dem zweiten Verfahren im Mittel bestimmt. *Tr.*

O. C. Beck und H. Fischer. Über die Trennung und Bestimmung von Arsen und Antimon in Erzen[1]). — Verfasser hat die verschiedenen bekannten Methoden miteinander verglichen, um festzustellen, welche die kürzeste und gleichzeitig genaueste ist. Das Erz war ein Gemisch von natürlichem Antimonoxyd und Arsenkies. Die Zersetzung der Erze geschah nach folgenden Methoden. 1. Behandeln mit Salzsäure, Salpetersäure und Weinsäure und Lösen des Rückstandes mit Mehrfachschwefelammon; 2. Zersetzung mittels Ätznatron; 3. Zersetzung mit Soda und Schwefel; 4. Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium und 5. Schmelzen mit Soda und Salpeter. Die Trennung des Arsens vom Antimon wurde 1. nach Fischers Destillationsmethode, 2. nach Pattinsons Methode, 3. nach der Magnesiumammoniumarsenattrennung ausgeführt. Das Arsen wurde entweder nach der letzten Methode, oder nach Pearces Methode, oder als As_2S_3 oder mit Jod bestimmt, während Antimon entweder als Sb_2S_3 oder Sb_2O_4 oder nach den Methoden von Weller bezw. Mohr ermittelt wurde. Die Destillationsmethode von Fischer ist gut, verlangt aber zu viel Zeit. Pearces Methode gibt zu niedrige Resultate, die Kaliumnitratmethode dauert zu lange. Die Pattinson-Methode ist rasch und genau, zumal wenn man das Sulfid mit Jod titriert. Bestimmung des Arsens als As_2S_3 gibt zu hohe Resultate. Ähnlich ist es beim Antimon, wenn man dieses als Sulfid bestimmt. Bestimmt man Antimon als Oxyd, so erhält man leicht zu niedrige Resultate, die Modifikation von Jannasch gibt höhere Werte, ist aber zu zeitraubend. Gute übereinstimmende Resultate lieferten die Methoden von Weller und von Mohr. *Tr.*

A. P. Saunders. Bereitung von Arsenwasserstoff[2]). — Nach Janowsky wird aus Arsennatrium, das man durch Überleiten von unreinem AsH_3 über erhitztes Natrium erhält, beim Zersetzen mit

[1]) Chem. News 80, 259—261. — [2]) Daselbst 79, 66—67.

Wasser und verdünnter Säure reiner Arsenwasserstoff erhalten. Verfasser hat dieses Verfahren vereinfacht. Ein Porzellanschiffchen wird mit Arsenik beschickt und mit frisch beschnittenem Natrium bedeckt, dann in einem Verbrennungsrohre, das in der Innenseite mit Asbest ausgelegt ist, erhitzt. Wenn man das Erhitzen so weit steigert, daß das Glas rot wird, so tritt plötzlich die Reaktion ein, und es kann sogar das Glasrohr hierbei zertrümmert werden. Arsenik muß von vornherein in großem Überschusse angewendet werden, damit kein freies Natrium nach vollendeter Umsetzung zurückbleibt. In einem Apparate, wie man ihn häufig zur Gasentwickelung benutzt, wird dann das Arsennatrium mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure zersetzt. Das auf diese Weise bereitete Gas sollte nicht frei von Wasserstoff sein, enthielt aber über 90 Proz. AsH_3. Man könnte aber die Methode so modifizieren, daß man ganz reines oder fast reines AsH_3 erhalten würde. *Tr.*

A. Partheil und E. Amort. Über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid [1]. — Leitet man in eine alkoholische Quecksilberchloridlösung mit Wasserstoff stark verdünnten Arsenwasserstoff unter beständigem Umschütteln ein, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und allmählich scheidet sich ein flockiger, hellgelber Niederschlag ab, der aus *Einfach-Chlorquecksilberarsin*, $AsH_2 . HgCl$, besteht. Mit überschüssiger $HgCl_2$-Lösung setzt sich dieser Niederschlag beim Stehen in arsenige Säure und Quecksilberchlorür um. Leitet man weiter Arsenwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid ein, so entsteht ein reichlicher orangegelber Niederschlag des *Zweifach-Chlorquecksilberarsins*, $AsH(HgCl)_2$, bei weiterem Einleiten *Dreifach-Chlorquecksilberarsin*, $As(HgCl)_3$, die beide schon von anderen Forschern untersucht worden sind. Das Endprodukt der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid ist schließlich *Arsenquecksilber* oder *Arsenamalgam*, As_2Hg_3. Leitet man, wenn die Bildung von Dreifach-Chlorquecksilberarsin eingetreten, weiter einen flotten Strom von Arsenwasserstoff ein, so setzt sich ein schwerer schwarzer Niederschlag von As_2Hg_3 zu Boden. Bei größeren Mengen frisch bereiteten Arsenquecksilbers tritt zuweilen eine spontane Oxydation unter beträchtlicher Selbsterhitzung ein, wenn man ein solches Präparat aus dem Vakuumexsiccator entfernt. *Tr.*

C. Hugot. Einwirkung von Kaliumammonium auf Arsen [2]. — Wirkt auf Arsen Kaliumammonium im Überschuß ein, so entsteht eine ziegelrote *Verbindung*, AsK_3, NH_3. Erhitzt man diesen Körper

[1]) Arch. Pharm. 237, 122—127. — [2]) Compt. rend. 129, 603—605.

im Vakuum auf 300°, so entweicht Ammoniak und es hinterbleibt ein schwarzer Körper, welcher der Formel AsK_3 entspricht. Ein analoger Körper bildet sich mit Natriumammonium. Ist bei obiger Umsetzung Arsen im Überschuß vorhanden, so erhält man einen orange gefärbten Körper, welcher der Formel $As_4K_2 . NH_3$ entsprechend zusammengesetzt ist. Beim Erhitzen spaltet dieser gleichfalls Ammoniak und liefert eine rote Verbindung, As_4K_2. Mit Natriumammonium konnten, wie früher schon gezeigt worden ist, keine verschiedenen Verbindungen gewonnen werden, wenn man das Metall oder das Nichtmetall im Überschuß anwandte. *Tr.*

G. Oddo und E. Serra. Reaktion von Arsenigsäure- und Antimonigsäureanhydrid auf Halbchlorschwefel[1]). — Erhitzt man ein Gemisch von Arsenigsäureanhydrid und S_2Cl_2, so verläuft die Reaktion im Sinne der nachfolgenden Gleichung: $2\,As_2O_3 + 6\,S_2Cl_2 = 4\,AsCl_3 + 3\,SO_2 + 9\,S$. Analog dem As_2O_3 verhalten sich die Sesquioxyde des Antimons und Wismuts; es entstehen hierbei ebenfalls neben Schwefel und SO_2 die ensprechenden Trichloride. *Tr.*

Le Roy W. Mc. Cay. Über die Sulfoxyarsensäure[2]). — Behandelt man As_2S_5 mit Kalium- oder Natriumhydroxyd, so entsteht sulfarsensaures und sulfoxyarsensaures Salz. $As_2S_5 + 6\,ROH = R_3AsS_4 + R_3AsO_3S + 3\,H_2O$. Die Reaktion ist keine glatte, denn nebenbei entsteht stets etwas disulfoxyarsensaures Salz. Verfasser löste 7 g As_2S_5 in Natronlauge (10:100), versetzte die Lösung mit $SrCl_2$, kochte den nach 24stündigem Stehen entstandenen Niederschlag von Strontiummonosulfoxyarseniat bezw. Natriumstrontiummonosulfoxyarseniat mit Sodalösung und fällte aus dem Filtrate von $SrCO_3$ das *Natriummonosulfoxyarseniat*, $Na_3AsO_3S + 12\,H_2O$, mit Alkohol aus. Aus dem Filtrate von obigem Strontiumsalz fällt $BaCl_2$ das Baryumdisulfoxyarseniat, das mittels Soda in das entsprechende Natriumsalz, $Na_3AsO_2S_2 + 10\,H_2O$, umgesetzt wurde. Analog den Alkalihydroxyden verhalten sich die Erdalkalihydroxyde gegen As_2S_5. Verfasser hat nun ferner aus einer mit H_2S behandelten Lösung von Arsensäure Natriummonosulfoxyarseniat hergestellt. Zu diesem Zwecke fügt man zu einer verdünnten Lösung von Arsensäure, die mit H_2S behandelt ist, fein verriebenen Asbest und entfernt durch einen kräftigen Luftstrom den H_2S. Das Gemenge von As_2S_5, As_2S_3 und S ballt sich zusammen, im klaren Filtrat fällt man mit MgO die nicht angegriffene Arsen-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 355 und Accad. dei Lincei Rend. 8, II, 328—329. — [2]) Ber. 32, 2471—2474.

säure als Magnesiumarseniat aus. Die das Magnesiummonosulfoxyarseniat enthaltende Lösung wird mit Kalilauge behandelt, das Kalisalz mit $Ba(OH)_2$ in tertiäres Baryumsalz übergeführt und letzteres durch Kochen mit Soda ins Natriumsalz übergeführt, das man aus dem Filtrat von $BaCO_3$ durch Alkoholzusatz in schönen reinen Krystallen erhält. *Tr.*

E. C. Szarvasy und C. Messinger. Eine neue Verbindung von Arsen und Tellur[1]). — Wenn man bei den Molekularformeln As_2O_3, As_2S_2, A_2Se die Gewichte der negativen Komponenten, die in den Molekulargewichten enthalten sind, vergleicht: $3\,O = 48$, $2\,S = 64$, $Se = 79$, so betragen die Differenzen 16 und 15 Einheiten. Indem Verfasser dieses Prinzip erweitern, gelangen sie zur nächsten Verbindung in dieser Reihe von der Formel As_8Te_3. Diese Verbindung As_8Te_3, welche als *Octoarsentritellurid* zu betrachten ist, haben sie durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Verhältnis 8 As : 3 Te im geschlossenen Rohre, das mit trockenem Stickstoff gefüllt war, dargestellt. Sie erhitzten auf 800 bis 900° in einem Rohre aus Jenenser Glas. Die mit mehr oder weniger Arsen gemischte Verbindung wurde durch Sublimation unter Druck in einer Stickstoffatmosphäre gereinigt. Sie bildet eine homogene Masse von kristallinischem Aussehen und ist unlöslich in den üblichen organischen und anorganischen Lösungsmitteln; rauchende Salpetersäure oxydiert sie zu Arsensäure und telluriger Säure. *Tr.*

Thomas Brown. Bestimmung des Antimons in Erzen[2]). — Verfasser teilt seine Erfahrungen mit, die er bei der Analyse mexikanischer Antimonerze gesammelt hat. Er bespricht den qualitativen und quantitativen Nachweis der einzelnen Bestandteile und zeigt in einer Liste, zu welch verschiedenen Resultaten bei demselben Material verschiedene namhafte Chemiker gelangten, bevor bestimmte Methoden zur Untersuchung vorgeschlagen waren. Nach dem Verhalten, welches die Erze beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure zeigen, unterscheidet Verfasser drei Klassen: 1. lösliche Erze (Stibnit, Senarmontit); 2. praktisch unlösliche Erze (Cervantit); 3. teilweise lösliche Erze, Oxysulfide (Stibnit, gemischt mit Cervantit). Die Erze der Gruppe I werden in bekannter Weise analysiert und das Antimon als Sb_2S_3 bestimmt. Erze der Gruppe II werden mit Soda und Schwefel geschmolzen, die Schmelze löst man in Wasser, trennt von Schwefeleisen und den Metallsulfiden

[1]) Chem. Soc. J. 75, 597—599. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 780—789.

der vierten Gruppe und fällt im Filtrat das Antimon mit Salzsäure als Sb_2S_3. Die Erze der dritten Gruppe werden erst wie die löslichen Erze und der Rückstand mit Soda und Schwefel behandelt. Die meisten mexikanischen Antimonsulfide sind Oxysulfide mit einem geringen Betrage von Oxyd. Zur vorläufigen Bestimmung des Antimons reduziert Verfasser die Erze mit Cyankalium und wägt das metallische Antimon. *Tr.*

M. C. Harding. Das Verhältnis einiger Salzlösungen gegen eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds [1]). — Verfasser hat die verschiedenen Niederschläge, welche eine alkalische Antimonoxydlösung mit gewissen Salzlösungen gibt, untersucht. Der schwarzbraune Niederschlag mit Wasserstoffplatinchlorid enthielt Platin als Oxydul, Antimon als Trioxyd (1 Pt auf 2 Sb). Goldoxydulsalze liefern im Überschuß nur Goldoxydul, sonst Goldoxydul neben Sb_2O_3. Gegen Quecksilberchlorid verhält sich alkalisches Sb_2O_3 wie eine salzsaure Lösung von Zinnoxydul. Kupfersulfat wird durch überschüssige alkalische Antimonlösung in *Cupriantimonit*, $CuSb_2O_4$, verwandelt. Hellgrünes Kristallmehl. Bleibt eine starke $FeCl_3$-Lösung mit einer Lösung von Sb_2O_3 in KOH längere Zeit stehen, so geht eine deutliche Menge von Eisen in Lösung. Der Niederschlag von $KMnO_4$ und alkalischer Antimonlösung enthält Mn als Peroxyd und Sb als Trioxyd. Chromate werden durch die Antimonlösung zu Chromoxydverbindungen reduziert. Zinnchlorür zur Antimonlösung gefügt, so daß $Sn(OH)_2$ sich wieder löst, gibt beim Erwärmen einen grauschwarzen Niederschlag, der neben wenig Sn nur freies Sb enthält. *Tr.*

J. B. Senderens. Über eine neue lösliche Antimonsäure und ihre Antimoniate [2]). — Läßt man Antimonchlorid mit dem doppelten Volumen Salpetersäure (40° B.) stehen, so erhält man eine dicke, rote, klare Flüssigkeit, die entweder beim Stehen an der Luft oder rascher auf Zusatz von Wasser ein weißes *Antimonsäurehydrat*, $Sb_2O_5 . 6H_2O$, abscheidet, das beim mehrwöchentlichen Stehen über Schwefelsäure in Orthoantimonsäure, H_3SbO_4 oder $Sb_2O_5 . 3H_2O$, übergeht. Bei 200° entsteht $Sb_2O_5 . 2H_2O$ oder $Sb_2O_7H_4$, bei 300° das Hydrat der Metaantimonsäure, $Sb_2O_5 . H_2O$, und bei 400° schließlich Sb_2O_5. Bringt man das Antimonsäurehydrat, $Sb_2O_5 . 6H_2O$, nach dem Trocknen an der Luft mit Wasser in Berührung, so löst es sich kaum, während das frisch gefällte, von jeder Spur Säure durch Waschen mit kaltem Wasser befreite

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 235—239. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 47—58.

Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur löslich ist (22 g Sb_2O_5 pro Liter). Eine solche Lösung trübt sich beim Stehen und scheidet einen Niederschlag ab, so daß nach drei Wochen nur noch 3 g Sb_2O_5 im Liter gelöst sind. Eine nur 8 bis 10 g Sb_2O_5 pro Liter enthaltende Lösung trübt sich erst auf Zusatz von Säure, sonst aber nicht. Neutralisationsversuche mit KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$ bei Anwesenheit von Phenolphtaleïn lassen die Säure als zweibasisch erscheinen, $Sb_2O_4(OH)_2$, während die Salze allerdings der Formel $SbO(OH)_3$ entsprechen. Der beim Stehen der Lösungen entstehende Niederschlag entspricht der Formel $Sb_2O_5 . 4H_2O$, zwischen diesem und dem erstgenannten Hydrat $Sb_2O_5 . 6H_2O$ existieren Zwischenformen, *Antimoniate*. Die Salzlösungen, Ammonsalze einbegriffen, werden von der löslichen Antimonsäure gefällt. $HgCl_2$ gibt allerdings keine Fällung, wohl aber Quecksilberacetat. Die Fällung mit Silbersalz ist in NH_3 löslich. Zur Bereitung der Metallantimoniate verwendet man die Acetate der Metalle, die Fällung trocknet man bei 15 bis 20°, doch erfordert dieses Trocknen viel Zeit. Dargestellt sind folgende Salze. *Nickelantimoniat*, $Sb_2O_6Ni . 5H_2O$, moosgrüne Fällung. *Kobaltantimoniat*, $Sb_2O_6Co . 5H_2O$, hellrosa Pulver. *Quecksilberantimoniat*, $Sb_2O_6Hg . 5H_2O$, gelbe Fällung. *Kupferantimoniat*, $Sb_2O_6Cu . 5H_2O$, blaugrüner Niederschlag. *Cadmiumantimoniat*, $Sb_2O_6Cd . 5H_2O$, weiße Fällung. *Ammoniumantimoniat*, $Sb_2O_6(NH_4)_2 . 5H_2O$, weiße, *Calciumantimoniat*, $Sb_2O_6Ca . 6H_2O$, weiße, *Mangantimoniat*, $Sb_2O_6Mn . 6H_2O$, gelbe, *Zinkantimoniat*, $Sb_2O_6Zn . 6H_2O$, weiße, *Kaliumantimoniat*, $Sb_2O_6K_2 . 7H_2O$, weiße, *Bleiantimoniat*, $Sb_2O_6Pb . 9H_2O$, weiße Fällung. Über Schwefelsäure verlieren alle Salze Wasser und gehen in Salze über, die der Formel $Sb_2O_6M . 2H_2O$ entsprechen, ein Beweis für die Existenz der Orthoantimonsäure, $Sb_2O_8H_6$ oder SbO_4H_3. *Tr.*

A. E. Delacroix. Antimonsäuren und Antimoniate[1]). — In einer früheren Mitteilung[2]) hat Verfasser zwei lösliche Antimonsäuren beschrieben, für welche er jetzt die Bezeichnung Tetraantimonsäure und Triantimonsäure vorschlägt. Erstere bildet saure oder einbasische Salze, $(Sb_2O_5)_4M_2O$, und neutrale oder zweibasische Salze, $(Sb_2O_5)_2M_2O$, letztere bildet einbasische Salze, $(Sb_2O_5)_3M_2O$, neutrale oder zweibasische Salze, $(Sb_2O_5)_3(M_2O)_2$, und dreibasische Salze, $(Sb_2O_5)_3(M_2O)_3$. *Tetraantimonsäure.* Ihr kristallisiertes Hydrat erhält man durch Ausfrieren einer Säurelösung und Schmelzen der Eismasse mit Alkohol. Sie bildet sehr dünne

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 1049—1054. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 6, 337 und 533; JB. f. 1897, S. 633.

Blättchen von der Formel $Sb_2O_5 . 4 H_2O$. *Natriumsalz*, $(Sb_2O_5)_2 Na_2O . 9 H_2O$, Blättchen, bereitet durch Ausfrieren der mit Soda neutralisierten Säure. Da solche Salze sich leicht zersetzen, muß man sie rasch bereiten. Einbasisches Salz, $(Sb_2O_5)_4 Na_2O$, scheint sich zu bilden, ist jedoch nicht isoliert. Auch ein gemischtes Salz $(Sb_2O_5)_4 Na_2O$, $(Sb_2O_5)_2 Na_2O . 20 H_2O$, hat Verfasser erhalten. *Kaliumsalz*, $(Sb_2O_5)_2 K_2O . 9 H_2O$. Kristalle und amorph. *Barymsalze*, $(Sb_2O_5)_2 BaO . 5 H_2O$ und $(Sb_2O_5)_4 BaO . 15 H_2O$. Tetraantimonsäure und Baryt geben, wenn sie einige Tage in Berührung bleiben, das Triantimoniat, $Sb_2O_5 BaO . 2 H_2O$. Das zweibasische *Kupfersalz* der Tetraantimonsäure, $(Sb_2O_5)_2 CuO . 9 H_2O$, bildet einen grünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Weitere Salze sind noch vom Silber, Cadmium, Quecksilber bereitet. *Triantimonsäure.* Das kristallinische Hydrat bildet sich beim Abdampfen der Antimonsäure bei 100°. Durch Ausfrieren erhält man das Salz $Sb_2O_5 . 3 H_2O$. Das kristallinische Hydrat entspricht dem amorphen Produkte von Geuther[1]). *Zweibasisches Natriumsalz*, $(Sb_2O_5)_3 Na_2O . 10 H_2O$, ist amorph oder kristallinisch. Einbasisches Salz, $(Sb_2O_5)_3 Na_2O . 11 H_2O$. *Zweibasisches Kaliumsalz*, $(Sb_2O_5)_3 (K_2O)_2 10 H_2O$. *Zweibasisches Barymsalz*, $(Sb_2O_5)_3 BaO . 5 H_2O$. Ein *9,10-Barymantimoniat* von der Formel $(Sb_2O_5)_{10} . (BaO)_9$, $18 H_2O$, bildet sich, wenn Barytwasser lange auf die Säure einwirkt. *Zweibasisches Kupfertriantimoniat*, $(Sb_2O_5)_3 (CuO)_2 . 10 H_2O$. Ein *zweifachsaures Kupfertriantimoniat*, $(Sb_2O_5)_6 CuO . 16 H_2O$, entsteht, wenn die Triantimonsäure mit Kupferacetat gefällt wird. Die von Senderens[2]) gemachten Angaben über eine neue Antimonsäure hält Verfasser für unrichtig und glaubt, daß die nach dessen Vorschriften bereiteten Lösungen die Tri- und Tetraantimonsäuren enthalten. *Tr.*

Otto Klenker. Studien über Antimonpentasulfid[3]). — Zur vorliegenden, sehr umfangreichen Experimentaluntersuchung gaben die sehr verschiedenen und zum Teil direkt sich widersprechenden Angaben über Schwefelverbindungen des Antimons, speziell des Antimonpentasulfids, in der Literatur Veranlassung. Die Ergebnisse über die Einwirkung von H_2S auf pentavalente Antimonverbindungen werden vom Verfasser in folgende Schlußfolgerungen zusammengefaßt. Die aus verhältnismäßig stark alkalischer Lösung gefällten Niederschläge enthalten kein Pentasulfid, sondern bestehen aus $Sb_2S_3 + 2 S$. Durch CS_2 kann der Schwefel entfernt werden. In dem Maße, als die Alkalität sich vermindert, nimmt

---

[1]) Bull. soc. chim. 17, 207. — [2]) Daselbst [3] 21, 53. — [3]) J. pr. Chem. [2] 59, 150—194 u. 353—433.

der Gehalt an Trisulfid ab, derjenige des Pentasulfids zu, so daß in neutraler Flüssigkeit nach Extraktion mit CS_2 das Reaktionsprodukt noch 32,50 Proz. S enthielt. Aus saurer Lösung erhält man eine weitere Zunahme des Pentasulfides. Sulfide, die nach Extraktion mit CS_2 den höchsten Schwefelgehalt (38,14 Proz. S) zeigten, wurden aus einer 12 Proz. freie HCl enthaltenden Flüssigkeit gefällt. Darüber hinaus nimmt der Trisulfidgehalt wieder zu, bei 27,69 Proz. freier HCl wird, da die Säure lösend wirkt, überhaupt kein Antimon mehr gefällt. Aus demselben Grunde hängt der Trisulfidgehalt eines aus stark saurer Lösung gefällten Niederschlages von der Zeit ab, in der Niederschlag und Flüssigkeit in Berührung blieben. Entgegen der bisherigen Annahme ist der aus Schlippeschem Salze und verdünnten Säuren resultierende Niederschlag nicht Sb_2S_5, sondern ein Gemisch von Sb_2S_3 und S mit wechselnden Mengen Sb_2S_5. Aus saurer Flüssigkeit bei 75° gefällte Niederschläge bestehen ganz oder nahezu ganz aus $Sb_2S_3 + S_2$. Der Gehalt an Sb_2S_3 ist von Temperatur, freier Säure und Berührungsdauer abhängig. Antimonpentasulfid wird durch CS_2 oder unter 100° siedende Lösungsmittel nicht oder nur sehr unbedeutend zersetzt. Antimon und Arsen unterscheiden sich wesentlich durch das Verhalten der Pentasulfide gegen Säuren. Während eine mit HCl angesäuerte Arsensäurelösung bei 70° Arsenpentasulfid liefert, resultiert im analogen Falle bei Antimon Trisulfid als Folge der Löslichkeit des Sb_2S_5 in genannter Säure. Da bei all den vielen Versuchen, die Verfasser unter den verschiedenartigsten Bedingungen ausführte, die Niederschläge nach der Behandlung mit CS_2 immer trisulfidhaltig waren, so scheint die Existenz des reinen Antimonpentasulfids sehr unwahrscheinlich zu sein. Jedenfalls könnte man es nur aus saurer Lösung und unter ganz bestimmten Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen erhalten. Für die quantitative Analyse ist Sb_2S_5 seiner leichten Zersetzlichkeit wegen ein gänzlich ungeeigneter Körper, so daß nur schwarzes kristallinisches Trisulfid oder besser noch Antimontetroxyd in Betracht kommen. *Tr.*

Pouget. Über die metallischen Sulfantimonite [1]). — In einer früheren Mitteilung [2]) hat Verfasser gezeigt, daß normales Kaliumsulfantimonit mit $AgNO_3$ zwei Verbindungen, SbS_3Ag_3 und SbS_3Ag_2K, liefert. Ähnliche Resultate erhält man mit Zink, Mangan und Bleisalzen, und es gelang unter keinen Umständen, Salze von der

---

[1]) Compt. rend. **129**, 103—104. — [2]) Daselbst **124**, 1518; JB. f. 1897, S. 630, 986.

Formel SbS_3MK_2 zu erhalten. Fügt man Zink, Mangan oder Bleisalzlösungen zu einer verdünnten Lösung von Kaliumsulfantimonit (1 Mol. in 10 Liter), so erhält man voluminöse, amorphe Fällungen, $Sb_2S_6Zn_3$ (orange), $Sb_2S_6Mn_3$ (schmutzig rosa), und $Sb_2S_6Pb_3$ (kastanienbraun). Bei konzentrierter Sulfantimonitlösung entstehen zunächst dieselben Verbindungen, dieselben verwandeln sich aber, sobald Kaliumsulfantimonit im Überschuß vorhanden ist, in folgende kristallinische Fällungen: SbS_3ZnK (weiß), SbS_3MnK (rosa) und SbS_3PbK (kastanienbraun). Durch Wasser werden die letztgenannten Verbindungen in kristallisierte dreimetallische Salze von obiger Zusammensetzung übergeführt. Verdünnte Sulfantimonitlösung gibt mit Eisen, Nickel und Kobaltsalzen sehr leicht oxydierbare Salze von der Formel $Sb_2S_6Fe_3$, $Sb_2S_6Ni_3$ und $Sb_2S_6Co_3$, in konzentrierter Lösung enthält die Fällung immer Kalium. Kupfersalz im Überschuß zur Sulfantimonitlösung gesetzt gibt schwarzes $Sb_2S_6Cu_3$; ist das Sulfantimonit im Überschuß, so wird der Niederschlag nach und nach zu SbS_3Cu_3 reduziert; geschieht dies in konzentrierter Lösung, so erhält man gelbes, kristallinisches SbS_3KCu_2. Letztere Verbindung geht durch Wasser in krystallinisches, rotbraunes SbS_3Cu_3 über. Bei Quecksilberoxydsalzen tritt eine Reduktion zu Quecksilber ein. *Tr.*

Isidore Pouget. Untersuchungen über die Sulfo- und Selenantimonite[1]. — Es sind in der Arbeit die früheren Untersuchungen des Verfassers[2] zusammengestellt. Tellurantimonite konnten nicht erhalten werden. Von Selenantimoniten wurden dargestellt: $SbSe_3K_3$, $SbSe_3Na_3 . 9H_2O$, $Sb_4Se_7K_2 . 3H_2O$ und gemischte Sulfo-Selenantimonite. *Tr.*

Arthur Rosenheim und Karl Bierbrauer. Verbindungen des Antimontrioxyds und Wismutoxyds mit Alkalioxalaten[3]. — Es wurde geprüft, ob Oxalsäure mit den Oxyden der Antimongruppe zu komplexen Säuren zusammentritt bezw. zu Salzen dieser Säuren. Komplexe Verbindungen von Arsentrioxyd mit Oxalsäure konnten nicht erhalten werden. Aus Antimontrioxyd und Oxalsäure wurden die Verbindungen $Sb_2O_3 . 2C_2O_3 . 1\frac{1}{2}H_2O$ und $2Sb_2O_3 . 5C_2O_3 . 7H_2O$ erhalten, die die Verfasser als basische Antimonoxalate, nicht als komplexe Säuren auffassen. Eine komplexe Antimonoxalsäure existiert nur in Form ihrer Alkalisalze. Auch diese sind sehr unbeständig. Dargestellt wurde von *komplexen*

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 18, 508—571. — [2]) JB. f. 1897, S. 630, 986; f. 1898, S. 484, 485; vorstehendes Referat. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 290—308.

Antimonoxalaten das Kaliumsalz $3K_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.8H_2O$ und die entsprechenden Na- und NH_4-Salze mit 10 bezw. $3H_2O$. Das Kaliumsalz zerfällt schon in der Kälte bei starker Verdünnung seiner Lösungen. Noch leichter zerfällt das Natrium- und am leichtesten das Ammoniumsalz. Außer diesen Salzen treten noch die Verbindungen auf: $5K_2O.Sb_2O_3.11C_2O_3.28H_2O$, $5K_2O.Sb_2O_3.11C_2O_3.7H_2O$, $2Na_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3.5H_2O$, $K_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3.2H_2O$, $(NH_4)_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3.12H_2O$, $4(NH_4)_2O.Sb_2O_3.8C_2O_3.11H_2O$, $5K_2O.Sb_2O_3.10C_2O_3.12H_2O$, $2(NH_4)_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.6H_2O$. Während die Verbindungen des Antimonoxyds mit Oxalsäure und Alkalien als Salze komplexer Säuren aufzufassen sind, bildet Wismutoxyd mit Oxalsäure und Alkalien nur Doppelsalze. Dargestellt wurden normales *Wismutoxalat*, $Bi_2O_3.3C_2O_3.7^1/_2H_2O$, ferner die Doppelsalze $K_2C_2O_4.Bi_2(C_2O_4)_3.10H_2O$ und $3(NH_4)_2C_2O_4.Bi(C_2O_4)_3.10H_2O$. Natriumdoppelsalze konnten nicht dargestellt werden. *Bdl.*

L. Vanino. Über colloidales Wismut[1]). — Versetzt man 2 g Wismuttartrat, das man mit Hilfe von etwas Weinsäure mittels Kalilauge in Lösung gebracht hat, mit soviel Wasser, daß man etwa 600 g Lösung erhält und gibt hierzu eine Lösung von 1,5 g Zinnchlorür in Kalilauge, so erhält man eine klare, braune Flüssigkeit, die nur minimale Mengen von Wismut absetzt und sich gegen den elektrischen Strom wie die colloidale Goldlösung verhält, indem Wismut am elektropositiven Pol sich abscheidet und leicht ausgesalzen werden kann. Dieses ausgesalzene Wismut löst sich nur teilweise in Wasser, woraus Verfasser schließt, daß es bald wieder in die gewöhnliche Form überzugehen scheint. *Tr.*

C. Reichard. Die maßanalytische Bestimmung des Wismuts durch arsenige Säure in alkalischer Lösung[2]). — Eine gewogene Menge der Wismutverbindung löst man mittels Säure, fügt dann überschüssiges Alkali hinzu und leitet unter Erwärmen Chlorgas ein. Man kocht darauf, bis der anfangs orangegelbe Niederschlag eine tief dunkelrote Färbung angenommen hat und wäscht die gebildete Wismutsäure durch Dekantation mit Wasser gut aus. Alsdann kocht man die rote Wismutsäure so lange mit einer Lösung von arseniger Säure in Natronlauge, bis sie völlig in weißes Oxydhydrat umgesetzt ist, säuert dann mit Schwefelsäure stark an, filtriert heiß ab und titriert schließlich das Filtrat mit Kaliumpermanganat, um die unoxydiert gebliebene Menge der arsenigen Säure zu ermitteln. Es empfiehlt sich, mit geringen Mengen von

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 40, 276. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 100—101.

Wismut zu arbeiten wegen der langen Reduktionsdauer und möglichst konzentrierte Laugen zu verwenden. *Tr.*

R. Schneider. Über Wismutoxydul und das Wismutsulfür[1]). — Als sicheres und einfaches Verfahren zur Bereitung von Wismutoxydul wird folgendes vom Verfasser empfohlen. 3 Tle. Wismutoxyd, die in der eben nötigen Menge Salpetersäure gelöst sind, gibt man langsam unter stetem Umrühren in verdünnte überschüssige Kalilösung, wäscht das Wismuthydroxyd durch Dekantation aus, suspendiert es in luftfreiem Wasser, worin 2 Proz. KOH gelöst sind, und läßt unter gleichmäßiger Bewegung des Flascheninhaltes die klare alkalische Lösung von 1,45 Tln. frisch bereiteten Zinnchlorürs ($SnCl_2 + 2H_2O$) langsam in ganz dünnem Strahle dem Flascheninhalte zufließen. Die Flasche wird dann mit luftfreiem Wasser ganz angefüllt, dicht verschlossen und häufiger stark umgeschüttelt. Man wäscht dann das Wismutoxydul, welches ein rein schwarzes, lockeres Pulver bildet, mit luftfreiem Wasser aus. Das Präparat, dessen Analyse der Formel BiO entspricht, erwies sich als völlig homogen und geht in noch feuchtem Zustande in dünner Schicht auf breiter Fläche, dem Luftzutritt ausgesetzt, allmählich in weißes Hydroxyd über. Verfasser wendet sich dann zu einer ziemlich ausführlichen Entgegnung auf die Zweifel, die von Vanino und Treubert[2]) bezüglich der Existenz des Wismutoxyduls erhoben sind, welches von den genannten Autoren als ein Gemenge von Bi_2O_3 und Bi betrachtet wird. Auch will er die bei seinem Darstellungsverfahren von Wismutoxydul auftretenden Reduktionserscheinungen nicht auf Bildung von colloidalem Wismut zurückgeführt wissen. Verfasser erwidert schließlich noch die Kritik, welche die Angaben von ihm über Wismutostannate und Wismutsulfür von den bereits genannten Autoren erfahren haben. Für das *Wismutsulfür* BiS gibt Verfasser noch eine neue Darstellungsmethode an, welche darin besteht, daß man unter CO_2 bei mäßiger Wärme getrocknetes Wismutoxydul in einem H_2S-Strome bei mäßiger Temperatur behandelt. Dasselbe bildet ein schiefergraues, dichtes, homogenes Pulver. *Tr.*

L. Vanino und F. Treubert. Über das Wismutoxydul[3]). — Die Verfasser hatten in einer früheren Arbeit behauptet, daß das von Schneider durch Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Wismutsalze dargestellte Reaktionsprodukt nicht Wismutoxydul (BiO), sondern ein Gemisch von metallischem Wismut mit Wismutoxyd (Bi_2O_3) darstelle. Diese Arbeit hat Schneider nun

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 524—543. — [2]) JB. f. 1898, S. 489, 490. — [3]) Ber. 32, 1072—1081.

kritisiert und auf diese Kritik antworten die Verfasser wieder. Sie haben, durch Schneiders Angriffe veranlaßt, die Versuche wiederholt und haben das von ihnen als Gemenge angesprochene Reaktionsprodukt sowohl mit Salzsäure, als auch mit Glycerin und $NaOH$ bezw. Weinsäure und Alkali getrennt. Verfasser kommen dann auf die Wismutstannate, sowie das Einfach-Schwefelwismut zu sprechen, die als Beweis für die Existenz des Wismutoxyduls von Schneider mit berücksichtigt werden. Verfasser schließen auf Grund ihrer experimentellen Nachprüfung, daß das vermeintliche Wismutoxydul nicht als einheitlicher Körper, sondern, wie sie es auch schon in ihren früheren Mitteilungen dargelegt hatten, als ein Gemenge von Wismut und Wismutoxyd zu betrachten sein dürfte. *Tr.*

Christian Deichler. Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismutsuperoxyde[1]). — In dieser sehr ausführlichen Arbeit handelt es sich darum, die widersprechenden Angaben über die Existenz höherer Wismutoxyde zu klären. Bei der kritischen Übersicht sind die Wismutsäure, Wismutpentoxyd, Wismuttetroxyd und seine Hydrate, sowie die von einigen Autoren beschriebenen Zwischenstufen Bi_4O_7 und Bi_4O_9 berücksichtigt. Der experimentelle Teil der Arbeit behandelt Versuche zur Darstellung der Wismutsuperoxyde und der Wismutsäure durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Bi_2O_3 in Kalilauge. Das spezifische Gewicht der Lauge schwankte bei diesen Versuchen zwischen 1,05 und 1,62, die Temperatur bei der Reaktion zwischen 15 und 125°, auch das Verhältnis von KOH und Bi_2O_3 war bei den Versuchen ein verschiedenes. Je nach den Bedingungen kann man Bi_2O_4 oder $HBiO_3$ oder $Bi_2O_4 . 2H_2O$ erhalten. Behandelt man $KOH:Bi_2O_3$ (10—20:1) bei etwa 100° und wählt KOH von 1,05 bis 1,35 spez. Gew., so erhält man ein Gemenge von Bi_2O_4 und Bi_2O_3, das durch Einwirkung von heißer verdünnter HNO_3 das Bi_2O_4 liefert. Bei einer Lauge (1,35 bis 1,38) und der Temperatur 100 bis 110° entsteht ein Gemenge von Bi_2O_4 und $Bi_2O_4 . 2H_2O$, das bei der Behandlung mit heißer konzentrierter HNO_3 das $Bi_2O_4 . 2H_2O$ liefert. Durch kurze Einwirkung von heißer konzentrierter HNO_3 auf ein Reaktionsgemisch, das mit Lauge (1,39 bis 1,5) bei 110 bis 120° bereitet war, erhält man schließlich Wismutsäure, $HBiO_3$, während längere Einwirkung der Säure $Bi_2O_4 . 2H_2O$ liefert. Das Verhältnis von $KOH:Bi_2O_3$ bei den Versuchen, die $HBiO_3$ lieferten, war 20—30:1. Das *Wismuttetroxyd*, Bi_2O_4, ist dunkel-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 81—120.

braun, die *Wismutsäure*, $HBiO_3$, scharlachrot und das *Dihydrat des Wismuttetroxyds*, $Bi_2O_4 + 2 H_2O$, gelb gefärbt. Bei weiteren Versuchen wurde das Chlor, das zur Darstellung nötig ist, elektrolytisch entwickelt. Als günstigste Bedingungen zur Bereitung von *wismutsaurem Kalium* ergeben sich die folgenden. Angewandt wurden 10 g Bi_2O_3, 150 g KOH (1,42 bis 1,45) und 159 g KCl. Elektrolysiert wurde unter öfterem Umrühren einige Grade über dem Siedepunkte der Lauge bei einer Stromdichte $D = 2 - 3{,}10^{-2}$ Amp./cm². Der von der Suspension getrennte Schalenbeschlag wurde mit eiskaltem Wasser gewaschen und bestand aus $KBiO_3$. Verfasser hat dann noch die oxydierende Wirkung des elektrischen Stromes auf Wismutsalzlösungen geprüft. Hierbei entstand in geringer Menge Bi_2O_4. Weitere Versuche des Verfassers lehrten, daß BaO_2 auf Bi_2O_3 nicht oxydierend wirkt, auch Kaliumpersulfat wirkt auf neutrale oder saure Wismutsalzlösungen nicht oxydierend, während in Kalilauge suspendiertes Bi_2O_3 durch das Persulfat zu Bi_2O_4 oxydiert wird. *Tr.*

R. F. Weinland und O. Lauenstein. Über die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Wismutsäure bezw. Kaliumwismutat[1]. — Verfasser haben Wismutsäure auf 40proz. Flußsäure bei -10^0 einwirken lassen. Die nach mehrstündigem Stehen abgegossene Lösung besaß stark oxydierende Eigenschaften, während eiskaltes Wasser aus ihr die rotbraune Wismutsäure fällte. Verfasser vermuten daher, daß in der Lösung ein höheres Wismutfluorid, etwa Pentafluorid, enthalten sei, dessen Isolierung jedoch nicht gelang. Auch Äther scheidet aus der erwähnten Lösung die Wismutsäure aus. Analog der Wismutsäure verhält sich Kaliumwismutat gegen HF, nur liefert die HF-Lösung mit Äther ein höheres Wismutoxyd mit einem beträchtlichen Alkali- und Fluorgehalt, so daß die Vermutung nahe liegt, daß hier entweder ein mit KF verbundenes Wismutoxyfluorid oder ein Gemenge von KF und Wismutsäure entsteht. *Tr.*

R. H. Adie. Die Sulfate von Wismut[2]. — Verfasser hat die Bildungsbedingungen und die Existenzgrenzen der Wismutsulfate untersucht. Bei Schwefelsäure, deren Stärke zwischen $H_2SO_4 . 6 H_2O$ und $H_2SO_4 . 12 H_2O$ schwankt, kristallisiert ein *basisches Wismutsulfat* von der Formel $5 Bi_2O_3 . 11 SO_3 . 17 H_2O$ aus. Liegt die Stärke der Säure zwischen $H_2SO_4 . 3 H_2O$ und $H_2SO_4 . 5 H_2O$, so hat das entstehende Salz die Zusammensetzung $Bi_2O_3 . 4 SO_3 . 7 H_2O$, verwendet man Säure von $H_2SO_4 . H_2O$ bis $H_2SO_4 . 2 H_2O$,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **20**, 46—49. — [2]) Chem. News **80**, 300.

so entspricht das Salz der Formel $Bi_2O_3 . 4 SO_3 . 3 H_2O$. Wird reine Säure angewandt, so kristallisiert das Salz bei Temperaturen über 170° von der Formel $Bi_2O_3 . 4 SO_3 . H_2O$ aus, unter 170° gemäß der Formel $Bi_2O_3 . 4 SO_3 . 10 H_2O$. Die Temperatur 170° ist diejenige, bei welcher die sauren Sulfate in einem Luftbade zersetzt werden, indem das normale Wismutsulfat $Bi_2O_3 . 3 SO_3$ entsteht. *Tr.*

J. H. L. Vogt. Über die relative Verbreitung des Vanadins in Gesteinen[1]. — Aus eigenen Zusammenstellungen und denen von Hillebrand berechnet Verfasser einen durchschnittlichen Vanadingehalt der festen Erdrinde von 0,0025 bis 0,005 Proz.; Vanadin scheint an die basischen Eruptivgesteine gebunden zu sein, während Niob und Tantal in Graniten auftreten. W, U, M treten in sauren, Cr in basischen Gesteinen auf. *Bdl.*

Sherard Cowper-Coles. Notiz über die elektrolytische Abscheidung von Vanadium[2]. — Da Vanadium sich nur langsam an der Luft oxydiert, hoch schmilzt (2000°) und von Säuren wenig angegriffen wird, so dürfte sich das Metall, zumal man es jetzt in Santa Marta in Spanien in beträchtlichen Mengen entdeckt hat, weitgehender verwerten lassen, als bisher geschehen. Verfasser bespricht die verschiedenen Vorkommnisse von Vanadinmineralien und die Versuche, es aus seinen Lösungen elektrolytisch niederzuschlagen. Glänzende Metallniederschläge von Vanadium, die beinahe so weiß wie Silber sind, erhält man, wenn man eine in folgender Weise bereitete Lösung bei 1,88 Volt und 18 bis 20 Amp. auf den Quadratfuß bei 180° F elektrolysiert. 1,75 Tle. V_2O_5 (1 Unze pro Gallone Lösung) werden in 2 Tln. NaOH und 160 Tln. Wasser gelöst, und die Lösung wird mit 32 Tln. Salzsäure versetzt. Nimmt man höhere oder niedere Stromdichten, so erhält man rotbraune Oxyde als Niederschläge. Vanadium vermehrt die Zugfestigkeit, wenn es Kupfer, Eisen und Aluminium zugesetzt wird. Jetzt wird es hauptsächlich benutzt, um Anilin in Schwarz für Tinte überzuführen und zum Färben von Glas. Jetzt kostet das Pfund 2 £ und es ist zu erwarten, daß es bald weitere Verwendung finden dürfte. *Tr.*

A. Piccini. Über die Vanadinverbindungen von der Form VX_2. Vorläufige Mitteilung[3]. — Als Verfasser die schwefelsaure Lösung von Vanadinsäureanhydrid elektrolytisch reduzierte, bis die Flüssigkeit violettblau gefärbt war, erhielt er beim Abdampfen im Vakuum

---

[1]) Zeitschr. pr. Geol. 1899, S. 274—277. — [2]) Chem. News **79**, 147—148. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **19**, 204—207.

monokline Kristalle von violettazurblauer Farbe, die der Formel $VSO_4 + 7 H_2O$ entsprachen. Die Kristalle verändern sich, sobald sie mit Luft in Berührung kommen. Elektrolysiert man eine Vanadlösung, die Ammonsulfat enthält $[V_2O_5 : 2(NH_4)_2SO_4]$, so gibt die violettblaue, reduzierte Flüssigkeit im Vakuum ein schönes, amethystblaues, monoklines Salz, $VSO_4 . (NH_4)_2SO_4 + 6 H_2O$. Dieses Salz ist beständiger als das erste. Wendet man anstatt Ammoniumsulfat Kaliumsulfat an und reduziert auf elektrolytischem Wege, so entsteht das monokline Salz $VSO_4 . K_2SO_4 + 6 H_2O$. Man kann auch VSO_4 mit anderen Vitriolen in isomorphen Mischungen kristallisiert darstellen. Alle drei genannten Salze sind in reinem Wasser mit gelber oder braungelber Farbe löslich, saure Lösungen sind violettblau oder lavendelblau. Neutrale und saure Lösungen absorbieren stark Sauerstoff. Verfasser hat an diesen Verbindungen mit $KMnO_4$ den Oxydationsgrad ermittelt. Analoge Versuche, Verbindungen von der Formel TiX_2 zu bereiten, sind im Gange. *Tr.*

Arthur Rosenheim und Hermann Itzig. Einige molybdänoxalsaure und vanadinoxalsaure Salze [1]). — Es wurden kristallisiert die folgenden Salze dargestellt: $C_2O_4MO_3Na_2 . 3 H_2O$, $C_2O_4(MO_3)_2Na_2 . 6 H_2O$, $C_2O_4MO_3Ba . 6\frac{1}{2} H_2O$ und $(C_2O_4)_4V_2O_5 . Ba_3 . 15 H_2O$. *Bdl.*

A. Piccini und N. Brizzi. Über neue, dem Sesquioxyd entsprechende Vanadinverbindungen [2]). — Verfasser beschreiben die Darstellung von Vanadintrichlorid, Tribromid und Trijodid, von denen die beiden ersten neuerdings auch von Locke u. Edwards [3]) beschrieben worden sind. Um *Vanadintrichlorid*, $VCl_3 + 6 H_2O$, zu erhalten, haben sie Vanadinsäureanhydrid durch Erwärmen mit Salzsäure und etwas Oxalsäure gelöst und dann elektrolytisch reduziert, bis die stark saure Flüssigkeit rein grün war. Die konzentrierte, stark gekühlte Lösung wird hierauf mit HCl gesättigt und der grün gefärbte Niederschlag nach dem Trocknen auf Ton in wenig Wasser gelöst und unter starker Kühlung mit HCl-Gas wieder gefällt. Über Kalk getrocknet bildet das Chlorid ein pistaziengrünes, kristallinisches Pulver, das an der Luft zu einer braungelben Flüssigkeit zerfließt. *Vanadintribromid*, $VBr_3 + 6 H_2O$, analog dem Trichlorid bereitet, bildet ein grünes, kristallinisches, hygroskopisches Pulver. Das von den oben genannten Autoren nicht erhaltene *Vanadintrijodid*, $VJ_3 + 6 H_2O$, bildet sich analog

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 21, 15—17. — [2]) Daselbst 19, 394—404. — [3]) Amer. Chem. J. 20, 594; JB. f. 1898, S. 493.

dem Trichlorid und besteht aus kleinen, grünen, nadelförmigen Kristallen. Um die Analogien zwischen Vanadin und Chrom in der Form RX_3 noch weiterhin zu bestätigen, wurden noch die folgenden Oxalsäureverbindungen dargestellt. *Ammoniumvanadinoxalat*, $V(C_2O_4)_3(NH_4)_3 + 3H_2O$. Vanadinsäureanhydrid (4 g) in 30 ccm Wasser suspendiert und durch allmähliches Eintragen von Oxalsäure (8 g), sowie Erwärmen gelöst, gibt bei der elektrolytischen Reduktion eine braune Flüssigkeit. Man setzt 9 g Ammonsulfat und 10 ccm H_2O hinzu und erwärmt, bis die Flüssigkeit smaragdgrün. Nach dem Filtrieren erhält man beim Abdampfen im Vakuum grüne, tafelförmige Kristalle von obiger Zusammensetzung. In ganz gleicher Weise erhält man das *Kaliumvanadinoxalat*, $V(C_2O_4)_3K_3 + 3H_2O$. Grüne, monokline Kristalle. Diese Doppeloxalate entsprechen den Chromverbindungen, sind aber zum Unterschied von letzteren keine komplexen Verbindungen. *Tr.*

A. Cioci. Über Sulfocyandoppelsalze des Vanadins mit Alkalimetallen[1]. — Um *Kaliumvanadinsulfocyanat*, $V(SCN)_3 . 3KSCN . 4H_2O$, zu bereiten, rührt man Vanadinsäureanhydrid mit Schwefelsäure im Verhältnis von $V:SO_3$ an, fügt SO_2 hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade. Nach Austreiben der SO_2 reduziert man die Flüssigkeit an dem negativen Pol eines Elementes, bis sie grün gefärbt ist und durch KOH grün gefällt wird. Nach Zugabe von Rhodankalium dampft man ein und zieht mit 95 proz. Alkohol aus, um vom Kaliumsulfat zu trennen. Nachdem die letzte Reinigungsprozedur wiederholt ausgeführt worden ist, kristallisiert man schließlich aus Wasser um und erhält so das Doppelsalz in Form angehäufter, lebhaft roter Kristalle mit wechselndem Reflex. In Wasser ist es äußerst leicht löslich und diese Lösung gibt mit Ammoniak oder anderen Basen $V(OH)_3$. Eine saure Lösung des Doppelsalzes wird durch Eisenoxydsalz blutrot gefärbt, Kupfersulfat gibt einen schwarzen, Mercuronitrat einen grauen Niederschlag. *Ammoniumvanadinsulfocyanat*, $V(SCN)_3 . 3NH_4SCN . 4H_2O$, entsteht aus schwefelsaurem Vanadinsesquioxyd und der berechneten Menge Rhodanammon und wird von Ammonsulfat durch Alkohol getrennt. Das Doppelsalz bildet angehäufte, dunkelgrüne, fast schwarze Kristalle mit wechselndem Farbenspiel. *Natriumvanadinsulfocyanat*, $V(SCN)_3 . 3NaSCN . 12H_2O$, entsteht aus schwefelsaurem Vanadinsesquioxyd und der berechneten Menge Natriumsulfocyanat. Granatrote, kristallinische Tafeln. Da das Kalium- und das Ammoniumsalz in ihrer Zusammensetzung sowie

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **19**, 308—317; Gazz. chim. ital. **29**, I, 300—312.

physikalischen Eigenschaften den analogen Chromsalzen entsprachen, das Natriumsalz aber in seinem Kristallwassergehalt von dem analogen Chromsalz, das nach Roesler mit 7 H_2O kristallisiert, abwich, so hat Verfasser das *Natriumchromsulfocyanat* aufs neue dargestellt und analysiert. Er erhielt so stets hellrote Tafeln von der Zusammensetzung $CrNa_3(CSN)_6 . 12H_2O$. Die Darstellung von Nickel- bezw. Baryumvanadinsulfocyanat, welche Verfasser versuchte, gelang nicht. Das einfache Vanadinsulfocyanat, das man aus Vanadinsesquioxydsulfat und Rhodanbaryum erhält, bildet eine grüne, sirupöse Masse. Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß Vanadin in seiner Verbindungsform VX_3 mit Rhodanwasserstoff Verbindungen bildet, die analoge Zusammensetzung und wahrscheinlich auch dieselbe Kristallform wie die entsprechenden Chromverbindungen besitzen. Die Chromsulfocyanate verhalten sich in wässeriger Lösung wie komplexe Verbindungen, während die Sulfocyanate des Vanadins mit den Alkalien in wässeriger Lösung wie Doppelsalze gespalten werden. *Tr.*

P. Melikoff und L. Pissarjewsky. Die Salze der Pyropervanadinsäure und die Konstitution der übersauren Salze [1]. — Das *Ammoniumsalz*, $(NH_4)_4V_2O_{11}$, entsteht, wenn man eine wässerige Lösung von Ammoniummetavanadat in H_2O_2 mit NH_3 so lange versetzt, bis die Lösung deutlich ammoniakalisch ist und dann mit Alkohol das Salz ausfällt. Gelbe, rhombische Prismen, die in trockenem Zustande einige Stunden beständig sind, mit konzentrierter Schwefelsäure ozonisierten Sauerstoff, mit verdünnter H_2O_2 geben. *Kaliumsalz*, $3K_2O_2VO_4 + 2KVO_4 + 2H_2O$. Zur gesättigten wässerigen Lösung von Kaliumpervanadat wurde allmählich H_2O_2 und KOH bis zur Gelbfärbung zugesetzt. Nach einiger Zeit schieden sich gelbe, rhombische Prismen ab, die in Wasser sich schwer lösen und sich lange Zeit unverändert erhalten lassen. Dieses Salz erscheint gleich dem Ammonsalz als Salz der Pyropervanadinsäure, in der 3H der Hydroxylgruppen durch Kaliumhyperoxyd (KO) und 1 Atom durch K ersetzt. Das Kaliumsalz kann durch weitere Einwirkung von H_2O_2 und KOH bei 0° in eine Verbindung der Pyropervanadinsäure mit Kaliumhyperoxyd verwandelt werden, welche der Formel $(KOO)_4V_2O_5 + 3^1/_2 H_2O$ entspricht. Verfasser glauben, daß die Salze der Pyropervanadinsäure sich nicht bloß bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch bei niedriger bilden, während diejenigen der Orthopervanadinsäure,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 405—416; J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 108—115.

$(RO_2)_3 . V\langle{}^{O}_{O}$, nur bei Temperaturen unter 0° entstehen können. Die Schlüsse, welche Verfasser aus den Untersuchungen der Übersäuren ziehen, sind folgende. Die Übersäuren sind nach dem Typus von H_2O_2 gebildet. Die Verbindungen von Metallhyperoxyden mit H_2O_2 müssen als Hyperoxydhydrate betrachtet werden und letztere treten mit Übersäuren zusammen unter Bildung von Metallhyperoxydsalzen der Übersäuren. Die Metapervanadinsäure geht bei Einwirkung von H_2O_2 in vierbasische Pyropervanadinsäure ein und letztere bildet dann mit Metallhyperoxydhydraten die Metallhyperoxydsalze der Pyropervanadinsäure. *Tr.*

P. Melikoff und L. Pissarjewsky. Überniob- und Übertantalsäure und ihre Salze[1]). — Die *Überniobsäure*, $HNbO_4 + nH_2O$, gelbes Pulver, wurde durch Zersetzen des Kaliumsalzes mit H_2SO_4 gewonnen. Durch letztgenannte Säure wird sie nur beim Erwärmen unter Bildung von H_2O_2 zersetzt, konzentrierte H_2SO_4 entwickelt daraus ozonisierten Sauerstoff. *Kaliumsalz*, $K_4Nb_2O_{11} + 3H_2O$. Zur Bereitung desselben wird Nb_2O_5 mit KOH im Silbertiegel geschmolzen, die Schmelze löst man in wenig Wasser, erwärmt mit wenig H_2O_2 auf dem Wasserbade, filtriert, fügt H_2O_2 hinzu und fällt mit Alkohol aus. Man erhält so einen undeutlich kristallinischen Niederschlag, der ein Salz der Pyroüberniobsäure darstellt mit 2 Mol. Kaliumhyperoxyd und 2 Mol. Kaliumoxyd. *Übertantalsäure*, $HTaO_4 + nH_2O$, erhält man durch Zersetzen von Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure als weißes Pulver, das sich gegen H_2SO_4 analog der Überniobsäure verhält. Das *Kaliumsalz*, $K_3TaO_8 + {}^1/_2 H_2O$, entsteht analog dem Kaliumsalz der Überniobsäure; es bildet einen weißen, fein kristallinischen Niederschlag. Es ist ein Salz der Orthoübertantalsäure und hat die Konstitutionsformel $(KO . O)_3Ta{=}O_2 + {}^1/_2 H_2O$. Aus dem Kaliumsalz mit $CaCl_2$ gewinnt man das *Kaliumcalciumsalz*, $CaK . TaO_8 + 4{}^1/_2 H_2O$, in Form rhombischer Prismen. Das *Natriumsalz*, $Na_3TaO_8 + H_2O$, erhält man, wenn eine Lösung von Natriumhexatantalat in H_2O_2 mit NaOH versetzt und das gekühlte, mit H_2O_2 versetzte Filtrat mit Alkohol gefällt wird. Weißes, amorphes Pulver. Wird die Lösung von Natriumhexatantalat in H_2O_2 vorsichtig zur Trockne verdampft, der Rückstand in H_2O gelöst, mit wenig H_2O_2 versetzt und dann mit Alkohol gefällt, so erhält man ein weißes, amorphes *Natriumsalz* von der Zusammensetzung $NaTaO_4 + NaOTaO_4 + 13H_2O$. *Tr.*

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 340—351.

Kohlenstoff.

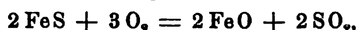
Ferd. Fischer. Über Lagerungsverluste und Selbstentzündung von Steinkohlen[1]). — Aus der einschlägigen Literatur geht mit Sicherheit hervor, daß die genannten Erscheinungen auf einer Oxydation beruhen, wobei voraussichtlich die Form, in welcher Schwefeleisen vorhanden ist, eine Rolle spielt. Um dieser Frage experimentell näher zu kommen, behandelte Verfasser Kohlen mit Brom, und fand, daß das Brom weit schneller verschluckt wird, als eine Oxydation von Schwefeleisen möglich ist. Es wird also voraussichtlich angelagert an ungesättigte Verbindungen, die sich aber doch nicht durch Brom genau bestimmen lassen. Einige weitere systematische Versuche mit Sauerstoff und Brom führen den Verfasser zu folgenden Schlüssen. Die Steinkohlen enthalten größere oder geringere Mengen ungesättigter Verbindungen, die Sauerstoff aufnehmen, dadurch schwerer aber von geringerem Brennwert werden. Es steigt die Temperatur und dadurch die Geschwindigkeit der Oxydation. Eine andere Reihe von Verbindungen wird unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser oxydiert, also unter Gewichtsabnahme. Also kann man aus der Gewichtsänderung nicht unbedingt auf die inneren Vorgänge schließen, da beide Reaktionen nebeneinander verlaufen. Schwefelkies begünstigt wohl bei feuchter Lagerung die Selbstentzündung durch seine Oxydation, dieses Moment ist aber bei trockener Lagerung sehr gering zu achten. Wenn auch große Luftmengen durch ihre abkühlende Wirkung die Selbstentzündung hindern, so ist doch eine künstliche Ventilation zweischneidig, weil durch den Zutritt größerer Sauerstoffmengen die Gefahr der Selbstentzündung andererseits gesteigert wird. *Fl.*

Gustav Götting. Lagerungsverluste und Selbstentzündung von Steinkohlen[2]). — Verfasser wendet sich gegen eine Kritik, die Fischer gelegentlich der vorstehend referierten Arbeit über einen Aufsatz des Verfassers in der Deutschen Zuckerindustrie gefällt hat. Die Auseinandersetzungen des Verfassers haben ebensowenig wie die direkt darunter stehende Gegenerklärung Ferd. Fischers auf die Klärung oben angeregter Frage Bezug. *Fl.*

Rud. Grimm. Zur Selbstentzündung von Kohlen[3]). — Verfasser berichtet über die Entstehung ganz besonders schöner Kristalle von Schwefel und von Salmiak bei Gelegenheit der

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 764—767, 787—790. — [2]) Daselbst, S. 955. — [3]) Daselbst, S. 1242.

Selbstentzündung neuer Haufen Schlacke und Flugasche, in denen natürlicherweise etwas unverbrannte Kohle enthalten war. Der Schlackenberg gewährte den Anblick eines Vulkans, in dessen bis 5 cm breiten Spalten sich die bis 8 mm großen monoklinen Schwefelkristalle angesetzt hatten. Die Bildung von Schwefel ist durch die folgenden Gleichungen zu erklären:



$$2\,FeS + 3\,O_2 = 2\,FeO + 2\,SO_2,$$



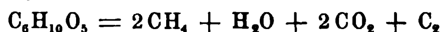
$$FeS + H_2O = H_2S + FeO,$$



$$2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O.$$

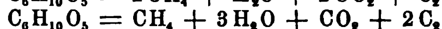
Fl.

Ferd. Fischer. Zur Untersuchung von Brennstoffen[1]. — Caryl D. Haskins in Philadelphia will den Heizwert der Kohle nach dem Schattenbilde bei Röntgenstrahldurchleuchtung bewerten. Verfasser weist nach, daß diese Methode auf falscher Grundlage beruht, indem der Heizwert nicht dem Aschengehalt umgekehrt proportional ist, andererseits aber für verschiedene, ganz ungleichwertige Brennstoffe ähnliche Bilder gibt. — Bei der Vergleichung verschiedener Brennstoffe empfiehlt es sich, die Mengen der anderen neben Kohlenstoff vorhandenen Elemente auf C = 100 zurückzuführen. Es ergibt sich daraus sowohl eine schnellere Übersicht untereinander als auch ein Anhaltspunkt über die Art und Weise, in welcher die Pflanzenfaser (Cellulose) in Kohle, bezw. Torf übergegangen ist. Es können dabei die Gleichungen



$$C_6H_{10}O_5 = 2\,CH_4 + H_2O + 2\,CO_2 + C_2$$

oder



$$C_6H_{10}O_5 = CH_4 + 3\,H_2O + CO_2 + 2\,C_2$$

in Kraft getreten sein. Je nachdem nun bei Berechnung auf C = 100 mehr Sauerstoff oder mehr Wasserstoff fehlt gegenüber der Zusammensetzung der Cellulose, kann man die eine oder andere Gleichung für wahrscheinlich halten. Unter Zugrundelegung des Berthelotschen Brennwertes von Cellulose von 6818 hw würden bei der ersten Gleichung 586, bei der zweiten 779 hw frei, jedenfalls also findet die Verkohlung unter Methanbildung und großer Wärmeentwickelung statt, was die ungewöhnlich kleine geothermische Tiefenstufe der Kohle oder Bitumen führenden Schichtgesteine erklärt. Würde man der Cellulose den der Dulongschen Formel entsprechenden Brennwert ($6 \times 976 =$) 5856 hw zuerkennen, so würden die oben genannten Reaktionen Wärme absorbieren. Ebenso haben, wie später zu berichtende Experimentaluntersuchungen des Verfassers im Verein mit Böcker gezeigt haben, Eichen-, Fichten-, Birken-, Akazien- und Buchenholz höheren Brennwert, als der Dulongschen Formel entspricht. *Fl.*

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 4—6, 130—132, 333—334.

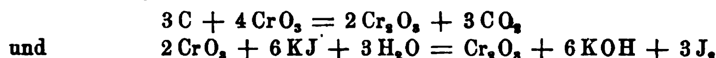
William A. Noyes, W. F. Hillebrand, C. B. Dudley. Bericht des Komitees für Kohlenanalyse [1]). — 1. Probeentnahme. Eine genaue Beschreibung, wie man Proben aus Wagen und aus der Grube direkt zu nehmen hat. Alle Arbeiten müssen schnell und mit Rücksicht auf den leicht veränderlichen Feuchtigkeitsgehalt ausgeführt werden. — 2. Wasser. 1 g Kohle wird bei 104 bis 107° in doppelwandigem (am besten mit Toluol gefüllten) Trockenschrank eine Stunde getrocknet. Längeres Erhitzen ergibt weniger Wasser, voraussichtlich wegen Oxydation der Kohle. Über Schwefelsäure im Vakuum erhält man genauere, doch nicht sehr abweichende Zahlen, so daß obige Methode genügt. Geringe Schwankungen der Temperatur über den Grenzpunkt hinaus, beeinflussen das Resultat fast gar nicht. Die Bestimmung des Wassers im groben Korn ist richtiger. Sie muß aber auch in Pulver ausgeführt werden, wegen notwendiger Korrektionen bei anderen Bestimmungen. — 3. Flüchtige organische Substanz. 1 g frischer, ungetrockneter, gepulverter Kohle wird in einem Platintiegel von 20 bis 30 g Gewicht mit gut passendem Deckel über voller Bunsenflamme sieben Minuten erhitzt. Der Tiegel muß auf einem Platindreieck sieben bis acht Fuß über der frei an zugfreiem Ort 20 cm hoch brennenden Flamme sitzen. Bei Beendigung der Erhitzung muß der obere Teil des Deckels blank sein, während die Innenwand niedergeschlagene Kohle zeigt. Gewichtsverlust minus Wasser ist flüchtige organische Substanz. Diese genaue Angabe muß eingehalten werden, wie in der Diskussion über diesen Punkt bewiesen wird. 4. Asche. Die zur Bestimmung des Wassers verbleibende Kohle wird in offenem Tiegel über kleiner Flamme verascht. Bei Gegenwart von Schwefel, welcher in Form von Pyrit vorhanden ist, aber vollständig entweicht, ist eine kleine Korrektion notwendig. — 5. Fixer Kohlenstoff = Kohle — (Wasser + flüchtige organische Substanz + Asche). Auf Schwefel wird keine Rücksicht genommen. — 6. Schwefel. Die Methode von Eschka in der Modifikation von G. L. Heath [Amer. Chem. Soc. J. 20, 630 [2])] ist zu empfehlen. Gas darf nicht benutzt werden wegen des Schwefelgehalts, sondern eine Alkoholflamme. Eine Platinschale ist dem Tiegel vorzuziehen. Bei großem Schwefelgehalt ist das Magnesiumoxyd noch auf Schwefelsäure zu prüfen. Für Bestimmung im Muffelofen eignet sich die Atkinsonsche Methode. — 7. Schlußanalyse. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff werden in gewohnter Weise bestimmt. Sauerstoff kann nur dann als

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1116—1132. — [2]) JB. f. 1898, S. 391.

Differenz bestimmt werden, wenn man sich über die Natur der vorhandenen Schwefelverbindungen genau orientiert hat. — 8. Heizeffekt wird bestimmt durch Verbrennung der Kohle zu flüssigem Wasser, nicht dampfförmigem, wie früher, obwohl solcher berechneter Heizeffekt niemals praktisch erreichbar ist. Zur Berechnung dient die Dulongsche Formel. Wärmewert = 8080 C + 34460 (H — $^1/_8$O) + 2250 S. *Fl.*

Henry Imbert und P. Compan. Volumetrische Bestimmung von Kohle[1]). — Auf den Gleichungen



$$3\,C + 4\,CrO_3 = 2\,Cr_2O_3 + 3\,CO_2$$

und $$2\,CrO_3 + 6\,KJ + 3\,H_2O = Cr_2O_3 + 6\,KOH + 3\,J_2$$

beruht die titrimetrische Bestimmung. Eine mit Schwefelsäure versetzte Chromsäurelösung oxydiert fein verteilten Kohlenstoff zu Kohlensäure. Der nicht verbrauchte Überschuß von Chromsäure wird jodometrisch bestimmt. Ein Tropfen der Lösung von 3,81 g unterschwefligsaurem Natrium, welcher eine sehr deutliche Entfärbung der Schwefelkohlenstofflösung herbeiführt, entspricht 0,001 g Kohlenstoff. Beleganalysen mit Rauch, welcher auf einer Glasplatte niedergeschlagen und durch Alkohol von den pyrogenen Stoffen befreit war, stimmen ganz genau. Die Reaktion, die durch die zweite Gleichung ausgedrückt ist, verläuft so prompt, daß man sie zur Trennung von Jodiden und Bromiden, welche letztere erst nach 24 stündiger Einwirkung zersetzt werden, an Stelle des Carnotschen Verfahrens verwenden kann. *Fl.*

P. W. Shimer. Kohlenstoffverbrennung in einem Platintiegel[2]). — Zur Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl u. s. w. wird der auf die gewöhnliche Weise isolierte Kohlenstoff auf Asbestfaser abfiltriert und diese — die Kohlenstoffseite nach unten — in einen Platintiegel gebracht, in welchem noch ein rundes Platinblättchen liegt. Der Tiegel ist geschlossen mittels eines besonderen, aus Kupferblech gefertigten Stopfens, der den wichtigsten Teil des Apparates darstellt. Er ist hohl und mit fließendem Wasser zu kühlen. Sein Durchmesser ist etwas kleiner als der obere Rand des Platintiegels, so daß er durch ein um ihn gelegtes Gummiband luftdicht in den Tiegel hineingedrückt werden kann. Das Gummiband ist einerseits durch die Kühlung im Stopfen, andererseits durch einen stets feucht erhaltenen Docht, welcher um den oberen Rand des Tiegels geht, vor Verbrennung geschützt. Außer-

[1]) Bull. soc. chim. [5] 21, 315—317. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 557—568.

dem ist der Tiegel bis zur Hälfte mit Asbest beschickt zur Vermeidung von Wärmestrahlung. Durch den Stopfen sind natürlich Luftzufuhr- und -abflußrohr mit einmontiert. Hinter den Tiegel ist noch eine 10 bis 12 Zoll lange Messingröhre geschaltet, welche in der Mitte mit Kupferoxyd gefüllt ist, während die Enden kühl erhalten werden. Diese Röhre wird vor Beginn der Verbrennung zur Rotglut erhitzt. Indem man nur den Tiegel mittels Gebläseflammen etwa einen halben Zoll hoch zur hellen Rotglut erhitzt und nun entsprechend gereinigte Luft, bezw. reinen Sauerstoff eintreten läßt, ist die Verbrennung in 25 Minuten beendet und die Kohlensäure wird nach Entfernung aller Nebenprodukte im Kalikugelapparat absorbiert. Selbstverständlich eignet sich der Apparat mit entsprechenden Änderungen zur Bestimmung von Kohlensäure oder Kohlenstoff in anderen Verbindungen, soweit sie nicht in unveränderter oder kondensierter Form sublimieren und in den oberen kühlen Teil des Tiegels der Verbrennung entgehen. *Fl.*

Richard K. Meade und James C. Attix. Über die Bestimmung der flüchtigen brennbaren Substanz in Koks und Anthracitkohle[1]. — Diese Bestimmung wird gewöhnlich in einem durch Deckel geschlossenen Tiegel ausgeführt, welcher erst mittels kleiner, dann durch Gebläseflammen erhitzt wird. Die Resultate fallen ganz verschieden aus und zwar je nach der Form und Größe des Tiegels, nach der Größe der verwendeten Stücke, nach der Zeit, nach der Entfernung des Tiegels von der Flamme und der Höhe der Flamme. Die Unterschiede sind bedingt durch eine von obigen Umständen abhängige größere oder geringere Verbrennung festen Kohlenstoffs, welche ganz vermieden wird, wenn man die Bestimmung in den Shimerschen Apparat (siehe vorstehendes Referat) in einem Strome indifferenten Gases ausführt. In dem Berichte der Kommission für einheitliche Bestimmungsmethoden ist auch die alte Methode vorgeschrieben, nur mit genauer Bestimmung obiger Umstände. (Siehe vorstehendes Referat.) Hierbei muß man — wenigstens bei Anthracit und Koks — dieselbe Erhitzung nach Bestimmung der flüchtigen organischen Substanz in derselben Weise nochmals ausführen. Man erhält dann wieder einen nur auf die Verbrennung von Kohle zurückzuführenden Verlust, welcher von dem ersten abgezogen, nun die wirklich vorhandene, flüchtige organische Substanz ergibt. Diese Zahl stimmt dann mit der im indifferenten Gasstrom erhaltenen gut überein. *Fl.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **21**, 1137—1145.

Broockmann. Über die in den Steinkohlen eingeschlossenen Gase[1]. — Wenn man bei dieser Untersuchung dafür sorgt, daß nirgends in dem Apparat atmosphärische Luft vorhanden war (durch Evakuieren) oder eindringt (durch Anschmelzen der Verbindungsstücke), kommt man zu Minimalzahlen, wie die folgenden.

Aus 100 g westfälischer Kohle	7 bis 150 ccm	(6 verschiedene)
„ 100 „ englischer Kohle	70 „	(1. Probe)
„ 100 „ oberschlesischer Kohle	20 bis 30 „	(2. „)
„ 100 „ Braunkohle	50 „	(1. „)

Die Gase haben sehr verschiedene Zusammensetzung: $CH_4 = 12$ bis 96 Proz., $CO_2 = 2$ bis 91 Proz., $N = 2$ bis 67 Proz., $O = 0$ bis 5 Proz., $CO = 0$ bis 9 Proz., schwere Kohlenwasserstoffe 0 bis 3 Proz. Verfasser hat weiter 0,5 g Kohle im zugeschmolzenen Röhrchen von 60 bis 70 cm Inhalt auf 160 bis 200° erhitzt und dabei konstatiert, daß beim Erhitzen von Kohle in Gegenwart von Luft der Sauerstoff vollständig absorbiert wird, während die übrig bleibende Luft aus Stickstoff mit etwas Kohlensäure und unbestimmbaren Produkten der Erhitzung besteht. Offenbar haben also Forscher wie Meyer, Thomas, Bedson, die 238 bis 818 ccm Gas aus 100 g Kohle gefunden haben, nicht allein die eingeschlossenen Gase, sondern auch die auf die eben beschriebene Weise veränderte atmosphärische Luft in den Händen gehabt, zumal sie Kautschukverbindungen verwendet haben. *Fl.*

W. Carrik Anderson und James Roberts. Die Gewinnung des Stickstoffs bei der Kohlendestillation[2]. — Von dem (durchschnittlich 1,4 Proz. vom Gewicht der Kohle) Stickstoff wurden nur 13,3 bis 15,1 Proz. als Ammoniumsulfat in den Koksöfen, Hochöfen und Gasanstalten gewonnen. Die Verfasser wollen sich an der Hand von Experimenten im kleinen, in Verbindung mit den Resultaten der Praxis über den Verbleib des Stickstoffs klar werden. Es ergibt sich folgendes. Der Stickstoff bleibt teils in dem Koks, teils im Teer, der Rest geht als Ammoniak ins Gas. Der Anteil im Koks beträgt etwa 50 Proz. des Gesamtstickstoffs. Bei ihren Versuchen im kleinen finden zwar die Verfasser 60 bis 80 Proz., je nach der Kohlenart; jedoch kommt das daher, daß Erhitzen allein den Stickstoff nicht aus der Kohle entfernt; es muß die Wirkung des Wasserstoffs hinzutreten. In einzelnen Versuchen war es den Verfassern auch gelungen, nachträglich noch Stickstoff zu entziehen durch die Einwirkung von Wasserstoff bei

[1] J. f. Gasbel. 42, 764—768. — [2] Chem. Soc. Ind. J. 18, 1099—1106.

Rotglut. Der Anteil des Ammoniaks hängt sowohl von der Art des stickstoffhaltigen Stoffes in der Kohle, als auch von der Menge zur Verfügung stehenden Wasserstoffes und der Zeit ab, in welcher Stickstoff und Wasserstoff über einer bestimmten Temperatur aufeinander wirken. 50 Proz. des Stickstoffs ungefähr bleiben im Koks, 10 Proz. im Teer, 15 Proz. werden als Ammoniak, eine verschwindende Menge als Cyan gewonnen, also bleiben etwa 25 Proz. elementarer Stickstoff, der kein Bestandteil der die Kohle bildenden organischen Reste sein kann. Er entsteht vielmehr durch Dissoziation des Ammoniaks an überhitzten, rauhen Oberflächen während der Destillation. Es entsteht um so mehr freier Stickstoff, je mehr die Temperatur von 500° überschritten und je länger das Ammoniak einer solchen Temperatur ausgesetzt ist. Eisenoxyd übt schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur einen oxydierenden Einfluß aus. Das ist der Grund, warum in Hochöfen der Prozentsatz Ammoniak trotz niedriger Temperatur kleiner ist als in Gasanstalten, während Koksöfen deshalb eine schlechtere Ausbeute an Ammoniak geben, weil die Gase lange Zeit brauchen, bis sie an den überhitzten Koksstücken vorbei an die Oberfläche gelangen. Vermischen der Kohle mit gelöschtem Kalk führt nach Meinung verschiedener Gasingenieure zu besseren Ammoniakausbeuten. Keinesfalls hat das Kalken einen Einfluß auf den Koksanteil des Stickstoffs, wie Versuche der Verfasser mit Kalk, Soda und Natriumhydroxyd beweisen. *Fl.*

Geo E. Thomas. Apparat für die Analyse von Leucht- und Heizgas[1]). — Die Vorteile des Apparates liegen darin: Das Gas verläßt den Apparat, sobald es einmal in die Meßbürette eintritt, nicht eher, als bis die Analyse beendet ist, eine Explosion mit Luftgemisch kann in der Meßbürette selbst vorgenommen werden, die Absorptionsflaschen lassen sich füllen, entleeren und reinigen, ohne daß die Verbindungen gelöst werden, lassen sich aber bei Beschädigungen andererseits doch leicht ergänzen. Der Gang der Analyse ist bei Leuchtgas der, daß erst durch Kalilauge die Kohlensäure, durch Bromwasser die schweren Kohlenwasserstoffe, wieder durch Kalilauge das Brom, durch Phosphor (unter Wasser) der Sauerstoff absorbiert wird, der Rest mit Luft zur Explosion gebracht, die entstandene Kohlensäure, sowie der Luftsauerstoff wieder entfernt und von dem nur allein zurückbleibenden Stickstoff der Luftstickstoff abgezogen wird. Bei Heizgasen wird durch Kupferchlorürlösung das Kohlenoxyd bestimmt. Die Anordnung und

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1108.

Beschreibung der Apparate, wobei im Original in drei beigegebenen Figuren 41 verschiedene Bestandteile numeriert und besonders erklärt werden, kann im Auszug nicht wiedergegeben werden. *Fl.*

H. Lubberger. Die Bestimmung des Sauerstoffs im Leuchtgas[1]). — Diese Bestimmung, die gegenüber der Tatsache, daß ein kleiner Zusatz von Luft die Reinigung erleichtert, immer mehr von Bedeutung wird, wird vom Verfasser durch eine Abänderung der E. F. Winklerschen Verfahren in der Bunteschen Bürette ausgeführt. Die Bestimmung beruht auf der Oxydation einer alkalischen Lösung von Manganohydroxyd zu Manganihydroxyd durch den Sauerstoff des Gases; durch Zusatz von Jodkalium und Salzsäure wird dann die dem Sauerstoff entsprechende Jodmenge freigemacht, welche auf gewöhnliche Weise titriert werden kann. Etwaiger Schwefelwasserstoff ist vorher zu entfernen. *Fl.*

J. Kent Smith. Eine technische Methode für die direkte Bestimmung des Stickstoffs in Leucht- und anderen Gasen ohne Hilfe eines gasanalytischen Apparates[2]). — Die Methode stellt wie die Dumassche eine gewöhnliche Verbrennung eines mittels Gasometer gemessenen Gasstromes dar durch gekörntes Kupferoxyd, Reduktion des Stickoxyds durch eine Kupferspirale, Absorption der Verbrennungsprodukte und Messung des Restgases als Stickstoff. Die Methode ist natürlich nur auszuführen, wenn große Mengen zur Verfügung sind, welche die Fehler (Ungenauigkeit durch Gasometer, unvollkommene Verbrennung u. s. w.) verkleinern und wenn es sich nur um eine Stickstoffbestimmung handelt. Sie ist dann aber mindestens so genau, wie die Bestimmung als Differenz bei einer genauen Gasanalyse, welche ja mit der Summe aller Einzelfehler behaftet ist, und hat den großen Vorzug leichter Ausführbarkeit ohne Übung und fast ohne ständige Kontrolle voraus. *Fl.*

Otto Pfeifer. Bestimmung des Benzoldampfes im Leuchtgas[3]). — Von allen bekannten Methoden ist die von Harbeck und Lunge mittels Überführung in Dinitrobenzol die beste, aber sehr umständlich. Verfasser vereinfacht sie in folgender Weise. Das Gas wird durch das Abflußrohr in einen umgekehrt gehaltenen Scheidetrichter, dessen Verschlußstöpsel leise, also nicht dicht schließend, aufsitzt, von oben eingeführt, wodurch alle Luft entfernt wird. Auf demselben Wege wird die Nitrierungsflüssigkeit ohne Gasverlust zugeführt, nachdem natürlich das Gas mit Druck

---

[1]) Chem. News 80, 56—57. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 213. — [3]) J. f. Gasbel. 42, 697—701.

und Temperatur der Umgebung ins Gleichgewicht gekommen ist. Die Produkte der Nitrierung werden mit Wasser abgespült, durch Äther ausgeschüttelt und nach wiederholter Reinigung aus wasserfreiem Äther auskristallisiert und nach dem Trocknen im Exsiccator gewogen. Aus dem Gewicht des Dinitrobenzols läßt sich Gewicht, dann Volumen, also Volumenprozente des Benzols in einer durch Zusammenziehung der konstanten Werte sehr einfachen Gleichung berechnen. Die Genauigkeit der Methode wird durch eine Kontrollanalyse mit einer abgewogenen Menge Benzol gewährleistet. Eine andere Methode, die nur annäherde Werte gibt, beruht auf Bestimmung der spezifischen Gewichte. Wenn man nämlich die genauen Anteile der verschiedenen Gasbestandteile kennt, so kann man aus deren spezifischen Gewichten und dem spezifischen Gewicht des Leuchtgases selbst das spezifische Gewicht der zusammenbestimmten schweren Kohlenwasserstoffe berechnen. Indem nun Äthylen aber das spezifische Gewicht 0,9674, Benzol aber 2,7041 hat und auf die Homologen keine Rücksicht genommen wird, kann man natürlich ausrechnen, welche prozentische Zusammensetzung an diesen beiden Bestandteilen die Mischung schwerer Kohlenwasserstoffe haben muß, um das vorher berechnete natürlich zwischen diesen beiden Zahlen liegende spezifische Gewicht zu geben. Wenn man die prozentische Zusammensetzung des Gases, sowie die einelnen spezifischen Gewichte genau bestimmt, gelangt man auch auf diesem Wege zu Zahlen, die mit denen der erst erwähnten Bestimmung praktisch gut übereinstimmen. *Fl.*

S. Calvary u. Co. Führer durch die gesamte Calciumcarbid- und Acetylenliteratur. Berlin 1899. 8°. 51 Seiten. Preis 80 Pf. — Die Verlagsbuchhandlung hat unter Mitwirkung von A. Ludwig die gesamte, in Zeitschriften, Büchern und Patentschriften zerstreute Literatur über Carbid und Acetylen zusammengestellt. Es wird beabsichtigt, die Veröffentlichung fortzusetzen. *Bdl.*

J. A. Mathews. Die Klassifikation der Carbide; ihre Bildungsweise und Zersetzungsreaktionen [1]. — Aus der Beschäftigung mit der gesamten Literatur über diesen Gegenstand heraus ist diese systematische Zusammenstellung der Eigenschaften, Entstehungsweise und Zersetzungsart der Carbide entstanden. Die auf trockenem Wege entstandenen Carbide werden alle durch kaustisches Alkali oder scharfe Oxydation zersetzt und verbrennen meistens in Halogengasen bei gelinder Temperatur, während sie gemäß ihrem

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 647—650.

Verhalten gegen Wasser wieder in zwei Klassen zerfallen. Die auf nassem Wege entstandenen sind natürlich durch Wasser nicht zersetzlich, dagegen durch Salzsäure. Sie explodieren meist bei niedriger Temperatur. Bei Zersetzung durch Wasser oder Salzsäure ergeben sich je nach den Produkten der Zersetzung, als Acetylen, Methan oder höhere Kohlenwasserstoffe, wieder Unterscheidungsmerkmale. Ebenso lassen sich bei der Entstehung aus Carbonaten, Metallen direkt, organischen Metallderivaten oder durch einfache Umsetzung mittels Calciumcarbid verschiedene Rubriken zusammenfassen. *Fl.*

Franz Fikentscher. Über den jetzigen Stand der Acetylentechnik [1]). — In einem Vortrage im sächsisch-thüringischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker bespricht der Verfasser in eingehender Weise den genannten Gegenstand. Zunächst werden die bekannten Darstellungsmethoden des Acetylens kurz erwähnt, von welchen bloß die durch Einwirkung von Wasser auf Metallcarbide für die Praxis in Frage kommt. Auf die Geschichte der Entdeckung des Acetylens übergehend, wird hervorgehoben, daß wahrscheinlich zuerst Davy das Acetylen in Händen gehabt, Berthelot die ersten genauen Untersuchungen angestellt habe. Ferner wird der Entdeckung des Calciumcarbids durch Wöhler gedacht und die Geschichte der Herstellung dieses Produktes im elektrischen Ofen, welche mit den Namen Moissan und Willson hauptsächlich verknüpft ist, kurz besprochen. Von den zur Herstellung des Carbids dienenden Öfen werden im großen nur solche mit Lichtbogenheizung benutzt. Die Carbidwerke haben drei Hauptteile: Die Zerkleinerungsanlage, die Stromerzeugungsanlage und die elektrischen Öfen. Die meisten Werke arbeiten mit 1000 bis 20000 PS. Man unterscheidet vier Systeme von Acetylenapparaten. Beim sogenannten Tropfsystem findet eine Nachentwickelung von Acetylen statt, welche darauf zurückzuführen ist, daß das bei der Zersetzung gebildete Kalkhydrat das unzersetzte Carbid einhüllt; hierdurch verlangsamt sich die Gasentwickelung, während das Wasser zunächst noch in unverminderter Stärke zuläuft, so daß nach Schluß des Hahns das Carbid von einem Kalkbrei umgeben ist, der allmählich sein Wasser abgibt und dementsprechend das Carbid zersetzt. Nach Verbrauch dieses Wassers findet noch eine weitere Zersetzung statt, indem das Carbid dem gebildeten Kalkhydrat das Hydratwasser entzieht. Ein noch größerer Übelstand der Tropfapparate ist die eintretende Er-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 410—413, 435—440.

hitzung. Nach Lewes wurde bei Anwendung von nur 225 g Carbid das Temperaturmaximum von 674° erreicht, Wolf konnte in mehreren Fällen ein teilweises Glühen des Carbids konstatieren. Da die Entzündungstemperatur eines Acetylenluftgemisches bereits bei 480° liegt, ist die Explosionsgefahr eine große. Außerdem polymerisiert sich das Acetylen beim Erhitzen unter Bildung von Kondensationsprodukten, welche die Leuchtkraft des Gases herabsetzen und die Leitung und Brenner verstopfen. Das Tauchsystem hat alle Fehler des Tropfsystems in noch höherem Grade. Auch das sogenannte Überschwemmungssystem vermeidet nicht mit vollständiger Sicherheit die hohe Erhitzung. Frei von diesen Mängeln ist das Einwurfsystem, bei welchem das Carbid portionenweise in eine große Menge Wasser eingeworfen wird. Verfasser bespricht dann die verschiedenen Verfahren der Reinigung des Acetylens, sowie die Eigenschaften des gasförmigen sowie des flüssigen Acetylens, sowie des Acetylenkupfers. Acetylen entwickelt eine $2^1/_2$ fache Wärmemenge wie Leuchtgas; die Acetylenheizung ist aber etwa sechsmal teurer als die Leuchtgasheizung. Zum Schlusse bespricht der Verfasser die verschiedenen Brennerkonstruktionen sowie die Anwendbarkeit der Acetylenbeleuchtung. *Dz.*

Christian Göttig. Über die Bedeutung der Chloralkalien bei der Absorption des Phosphorwasserstoffs und ein hierauf basiertes Reinigungsverfahren für rohes Acetylen [1]). — Alle Methoden zur Entfernung des Phosphorwasserstoffs aus dem Rohacetylen leiden an dem Umstande, daß zur Vermeidung explosiver Metallsalzlösungen große Mengen Säuren zugesetzt werden müssen, die im Betriebe lästig sind. Wenn man jedoch Chloralkalien zusetzt, so wird der Säurezusatz unnötig und die Absorptionsfähigkeit der Metallsalzlösungen auf das etwa vier- bis fünffache gesteigert. Bei vier Parallelversuchen mit 100 g Eisenoxydnitrat, 10 g Kupfersulfat, 10 g Mercurinitrat, 1000 g Wasser mit und ohne 20 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und ohne oder mit 40 Proz. einer 20proz. Chlorkaliumlösung stieg die Gasmenge, die ohne Prüfung hindurchgeschickt werden konnte, von rund 600 ccm, bezw. 1400 ccm auf 2600 ccm, bezw. 5600 ccm. *Fl.*

Felix B. Ahrens. Die Ursache der Erhitzung und Chlorentwickelung von Acetylenchlorkalkreinigungsmasse [2]). — Von den vorgeschlagenen Reinigungsmassen zur Reinigung des Rohacetylens erfüllen die Franksche (salzsaure Kupferchlorürlösung) und die Ullmannsche (saure Chromsäurelösung), die in Kieselguhr auf-

[1]) Ber. 32, 1879—1882. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 777—779.

gesaugt als Trockenmassen Verwendung finden, in praktisch genügender Weise ihren Zweck, entfernen aber die Verunreinigungen des Acetylens nicht vollständig. Nur der Chlorkalk entfernt den Phosphorwasserstoff sowie die organischen Schwefel- und Phosphorverbindungen vollständig, zeigt aber unangenehme Nebenwirkungen durch Bildung von Kohlenoxyd und gechlorten Verbindungen, welche aber beide im allgemeinen in der Praxis von großer Bedeutung sind. Doch sind dem Verfasser nicht viele Fälle bekannt geworden, daß das aus der Leitung strömende Acetylen einen unerträglichen Chlorgeruch zeigte. Mitunter wurde auch beobachtet, daß der Chlorkalkreiniger sich plötzlich sehr stark erhitzte, wobei die frisch aufgegebene Reinigungsmasse fast momentan wirkungslos wurde. Da nach angestellten Versuchen diese Betriebsstörungen kaum auf eine Reaktion des Acetylens mit Chlorkalk zurückgeführt werden konnten, wurden Reinigungsmassen hergestellt, wie sie gewöhnlich in der Praxis gebraucht werden, indem ein frischer, hochprozentiger Chlorkalk mit Sägespänen vermischt und zur Erhöhung der Absorptionsfähigkeit mit etwas Wasser angefeuchtet wurde. Es zeigte sich hierbei, daß von einer gewissen Wassermenge an, nach einer bestimmten von dem Mengenverhältnisse abhängigen Zeit, eine Erhitzung der Masse eintritt, die bis 130° gemessen wurde. Gleichzeitig werden große Mengen Chlor und Wasserdampf abgegeben. Ist der Chlorkalk durch längeres Lagern wesentlich in seinem Gehalte an wirksamem Chlor herabgegangen, so treten diese Erhitzungserscheinungen nicht mehr auf. Auch beim Vermischen einer klaren, kalten Chlorkalklösung mit Sägespänen trat nach kurzer Zeit eine Reaktionstemperatur von 95° auf. Da Parallelversuche, welche in derselben Weise mit reiner Cellulose angestellt wurden, diese Temperaturerhöhungen nicht ergaben, sind es wahrscheinlich die Ligninsubstanzen des Holzes, welche unter Wärmeentwickelung mit dem Hypochlorit in Reaktion treten. Für die Acetylentechnik ergibt sich aus den Versuchen, daß man entweder sehr viel Sägespäne nehmen soll oder dieselben mit sehr viel Wasser vermischen soll. Am besten läßt man aber die Sägespäne ganz fort und nimmt an ihrer Stelle Kieselguhr, Koksmehl, Ziegelpulver u. dgl. [Bekanntlich hat schon F. Hurter[1]) im Jahre 1876 beobachtet, daß bei zufälliger Vermengung von Chorkalk mit organischer Substanz (Sägespäne) Erhitzung und vollständige Zersetzung eines Fasses mit Chlorkalk eintrat. D. Ref.] *Ds.*

[1]) Dingl. pol. J. 223, 432 (1876).

L. Staudenmeier. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure [1]. — Verfasser gibt genaue Anweisung, wie seine früher beschriebene Methode [2] zur Darstellung der Graphitsäure abzuändern ist, um als Vorlesungsversuch und zur technischen Darstellung größerer Mengen geeignet zu sein. Je nachdem man es mit aufquellendem oder nicht aufquellendem Graphit zu tun hat, ist das Verfahren mit kleinen Änderungen verbunden. *Fl.*

L. Staudenmeier. Untersuchungen über den Graphit [3]. — 1. Die in einer früheren Arbeit [4] beschriebene Oxydationsmethode gibt die Graphitsäure in äußerlich derselben Form, wie der Graphit hatte. Kristallographische Untersuchungen zeigen nur, daß die Graphitsäure keine Kristalle bildet, diese vielmehr optisch einheitliche Pseudomorphosen nach den Spaltungsblättchen des Graphits darstellen. Der Säure werden zwei Reihen von Salzen zugeschrieben, indessen ist die Salzbildung keine einfache Reaktion, da man durch Säurezusatz die Graphitsäure nicht wiedergewinnt. Beim Erhitzen erglüht die Masse über und über und bildet unter Entweichen von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser unter Explosion einen schwarzen, amorphen Körper, der offenbar auch nicht in naher Beziehung zur Graphitsäure steht. Eine Reduktion mit salzsaurem Zinnoxydul führt zu einem schwarzen Körper, der sich ganz wie Graphit verhält und nur durch Chlorsäure allein schon zu Graphitsäure oxydiert werden kann. Die Reduktion muß doppelt vorgenommen werden, um die zuerst im Inneren befindliche, unangegriffene Graphitsäure zu entfernen, indem man sie durch Erhitzen in die lösliche Pyrographitsäure überführt. — 2. *Pyrographitsäure und Pseudographitsäure.* Wenn man 50 g Graphitsäure mit 250 g roher konzentrierter Schwefelsäure und 100 g Wasser langsam auf 180° erhitzt, findet eine allmählich nachlassende Kohlensäureentwickelung statt. Nach dem Auswaschen und Trocknen explodiert der Körper nicht mehr. Diese so erhaltene Pyrographitsäure, welche von allen so benannten Körpern ganz verschieden ist, läßt sich mit konzentrierter Salpetersäure, durch ein mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler in mehrere, teils äther-, teils alkohollösliche, braun bis gelb gefärbte Oxydationsprodukte verwandeln, die offenbar die Zwischenstufen zwischen Graphitsäure und Mellithsäure darstellen. Gegen Chlorsäure verhält sich die Pyrographitsäure wie Graphit selbst. Deshalb nennt Verfasser die durch Chlorsäure entstehenden grün oder gelb gefärbten Produkte

[1] Ber. 32, 1394—1399. — [2] JB. f. 1898, S. 505. — [3] Ber. 32, 2824—2834. — [4] JB. f. 1898, S. 505.

Pseudographitsäuren. Ebenso wie aus der Graphitsäure lassen sich aus den Zwischenprodukten der Oxydation von Graphit zur Graphitsäure Körper erhalten, welche zu ihnen in derselben Beziehung stehen, wie Pyro- und Pseudographitsäure zur Graphitsäure. Alle diese Pseudographitsäuren sind lichtempfindlich und werden durch Oxydationsmittel ohne faßbare Zwischenstufen abgebaut. Durch Zinnchlorür lassen sie sich ebenso, wie die Graphitsäure, zu einem schwarzen Körper reduzieren. — 3. Als theoretisches Resultat ergibt sich nun folgendes: Das dem Graphit vollständig gleiche äußere Aussehen der Graphitsäure schließt eine zu weit gehende, das Molekül spaltende Einwirkung der Chlorsäure aus. Dagegen ist auch mit dieser Graphitsäure nicht viel gewonnen für die Erkenntnis des Moleküls, da alle daraus zu erhaltenden Körper lichtempfindlich und schnell zu Mellithsäure oxydierbar sind, während die Graphitsäure selbst amorph und unlöslich ist. Genügend kräftige Oxydationsmittel führen Kohle und Graphit über verschiedene Übergangsstufen in Mellithsäure über, nur die Widerstandsfähigkeit der vom Verfasser isolierten Graphitsäure gegen freie Übermangansäure zeichnet sie vor den anderen Produkten aus. Was in der Literatur unter dem Namen Graphitsäure oder Pyrographitsäure vorkommt, ist nie derselbe, meistens auch kein einheitlicher Körper. Die Reduzierbarkeit, Lichtempfindlichkeit und überhaupt leichte Veränderlichkeit läßt die Graphitsäure als ein Chinon erscheinen der Benzolnaphtalinreihe mit Carboxylgruppen. *Fl.*

Nic. Teclu. Zur Kennzeichnung der Flamme[1]). — Verfasser beschreibt zwei Apparate für Vorlesungsversuche über die Flamme. Mit dem einen kann man die Abhängigkeit der Flammenform, sowie des Druckes von der Temperatur einerseits und dem Gasbehälter (städtischer oder nur Laboratoriumsgasometer) andererseits kenntlich machen; mit dem anderen nach Belieben die gelbe Leuchtgasflamme in Luft umwenden in die blaue Luftflamme in Leuchtgas, an welcher sich, im Gegensatz zur ersteren, Körper, die nur an der Luft brennen, wie Leuchtgas selbst, gar nicht entzünden. Die Apparate sind an der Hand zweier Zeichnungen eingehend erläutert. *Fl.*

Harold Baily Dixon. Über die Art und Weise der Verbrennung von Kohle[2]). — Nach der gewöhnlichen Annahme verbrennt Kohlenstoff in Sauerstoff direkt zu Kohlendioxyd, welches durch noch intakten Kohlenstoff eventuell zu Kohlenmonoxyd

[1]) J. pr. Chem. 60, 396—402. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 630—639.

reduziert wird. Dies wird aus Langs[1]) Experimenten und Argumenten geschlossen. Nämlich je langsamer der Sauerstoffstrom, desto geringer die lokale Erhitzung der Kohle, desto geringer die Reduktion des Kohlendioxyds, desto kleiner der Kohlenmonoxydgehalt, was das Experiment bestätigt. Verfasser meint, wenn nun der Sauerstoff durch ein inertes Gas, etwa Kohlendioxyd, verdünnt wird, müßte die lokale Erhitzung ganz wegfallen und demnach Kohlenmonoxyd nicht mehr gefunden werden. Trotzdem findet er in seinen Experimenten mit einem Gasgemisch von nur 8 Proz. Sauerstoff, welcher in der Tat die Temperatur der Röhre erniedrigt, immer noch Kohlenmonoxyd und hält durch seine Anordnung lokale Erhitzung für so gut wie ausgeschlossen. Lang hat aber noch ein anderes Experiment gemacht. Er läßt eine Mischung von Sauerstoff und Kohlenoxyd über Kohle streichen und findet: 1. Bei 500° und schwachem Strom wird der ganze Sauerstoff zu Kohlendioxyd verbraucht, die Menge Kohlenoxyd bleibt intakt. 2. Bei 500° und stärkerem Strom wird mehr Kohlenoxyd gefunden als vorher. 3. Bei höherer Temperatur wird schließlich die Grenze erreicht, bei welcher auch Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd verbrennt. Diese Experimente sprechen gemäß Langs Argumenten für die direkte Entstehung von Kohlendioxyd, sind aber nur in zweimaliger Versuchsanstellung gemacht worden. Verfasser findet aber bei Wiederholung mit systematischer Änderung der Bedingungen, daß der Gehalt an Kohlenoxyd mit der Schnelligkeit des Stromes steigt bis etwa zu 100 ccm in fünf bis sechs Minuten, dann aber wieder fällt, während bei ganz langsamem Strome fast das ganze Kohlenoxyd verbrennt. Die Frage, ob Kohlenoxyd oder Dioxyd zuerst entsteht, ist also noch nicht entschieden. — Brereton Baker[2]) findet, daß ganz trockener Sauerstoff und Kohle unter Kohlenoxydbildung reagieren, sind sie aber nicht sorgfältig trocken oder ist Platin zugegen, so entsteht immer mehr Kohlendioxyd. Nun sind aber Wasser und Platin Substanzen, welche die Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlensäure beschleunigen. Ebenso wird desto mehr Kohlenoxyd gefunden, wenn ein Strom Sauerstoff und Stickstoff über Kohle geleitet wird, je mehr die Temperatur unter 500° fällt und je geringer der Prozentsatz Sauerstoff. Diese Experimente sprechen mehr für die primäre Entstehung von Kohlenoxyd. *Fl.*

H. Wedding. Der gegenwärtige Stand der Gasfeuerungen für hohe Wärmegrade[3]). — Zusammenfassender Vortrag auf der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 2, 168; JB. f. 1888, S. 2833. — [2]) Phil. Trans. 179, A., 571; JB. f. 1888, S. 465. — [3]) Chemikerzeit. 23, 177—178.

Generalversammlung deutscher Fabriken für feuerfeste Produkte. Bei der Verbrennung von 1 kg Kohle werden 8080 Kal. entwickelt, ob man nun zuerst Kohlenoxyd oder auch direkt Kohlensäure entstehen läßt. Die Temperatur, die erreichbar ist, ändert sich aber mit praktischer Anordnung und ist in reinem Sauerstoff viermal höher als in Luft. Die Heizung durch Gase, die man auf verschiedenem Wege aus der Kohle gewinnt, ist ein noch nicht eben altes Verfahren. Sie hat praktisch viele Vorteile vor der direkten Kohlenfeuerung voraus. Die Vergasung erfolgt 1. unter Zutritt der atmosphärischen Luft zu Luftgas, welches das billigste ist; 2. mit Hilfe von Wasser zu Wassergas, welches, mit dem ersten kombiniert, das Mischgas bildet, aber teurer ist; 3. unter Zutritt von Kohlendioxyd, welches Verfahren von Siemens erfunden, aber in England mehr ausgenutzt wird. Den drei Arten liegen die Gleichungen

1. $C + O = CO$; $C + O_2 = CO_2$;
2. $H_2O + C = CO + H_2$; $2H_2O + C = CO_2 + 2H_2$;
3. $CO_2 + C = 2CO$

zugrunde. *Fl.*

G. Lunge. Über das Dellwicksche Wassergasverfahren[1]. — In Übereinstimmung mit Lewes, Bunte und Leybold stellt Verfasser in der Warsteiner Hütte selbst fest, daß bei dem Dellwickschen Wassergasverfahren beim Aufblasen der Kohlenstoff direkt zu Kohlendioxyd verbrannt wird, während bei dem früheren Verfahren nur Kohlenoxyd entsteht, welches unausgenützt entweicht. Es erhellt ohne weiteres, daß dadurch eine bedeutend größere Wärmemenge frei wird, also weniger Kohlenstoff zur Erwärmung, mithin mehr zur Wassergasbereitung benutzt wird. In der Tat erhält man durch das neue Verfahren ungefähr 2,5 cbm Gas für jedes Kilogramm Koks, d. h. beinahe doppelt soviel wie früher. Früher glaubte man die Verbrennung nur bis zum Kohlenoxyd führen zu können, weil ja das Kohlendioxyd oberhalb 1000° in Kohlenoxyd und Sauerstoff doch zerfällt. Dieser an sich richtige Einwand ist aber durch die Tatsachen hinfällig gemacht. Theoretisch ergibt sich daraus die Annahme, daß durch Überschuß von Sauerstoff das Gleichgewicht verschoben und die Zersetzungstemperatur erhöht wird. Bekräftigt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß die Verbrennung zu Kohlendioxyd nicht durch eine besondere Konstruktion der Öfen, sondern nur durch den viel höheren Druckunterschied, mit dem das Gebläse arbeitet,

[1]) J. f. Gasbel. 42, 593—597.

erreicht wird. Das Windgebläse muß jedesmal der Höhe der Schicht und dem Brennmaterial angepaßt sein. Bei zu schwachem Winde erhält man auch bei dem Dellwickschen Verfahren schlechte Ausbeuten. Das Wassergas hat die normale Zusammensetzung und dürfte nun, nachdem es nahezu halb so teuer herzustellen ist, eine große Zukunft haben, da alle hygienischen Bedenken gegen den (ungefähr 40 Proz.) hohen Kohlenoxydgehalt durch entsprechende Einrichtungen beseitigt werden dürften. *Fl.*

O. Boudouard. Über die Zersetzung von Kohlenoxyd in Gegenwart von Eisenoxyd [1]). — Nach kurzem Bericht über die einschlägige Literatur wendet sich der Verfasser zu seinen eigenen Versuchen. Kohlenoxyd, das durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Natriumformiat gewonnen und sorgfältig gereinigt und getrocknet war, wird in eine mit fein verteiltem Eisenoxyd gefüllte, an beiden Enden ausgezogene Röhre von 15 mm Durchmesser und 70 mm Länge geleitet. Nachdem das ganze Eisenoxyd reduziert und die erste Abscheidung von Kohle zu bemerken war, wurde das Rohr geschlossen und nun mehr oder weniger lange der Temperatur von 445° ausgesetzt. Hierauf wurden noch heiß die Gase abgesaugt (zur Vermeidung von Carbonylverbindungen der Metalle) und analysiert. Als Resultat ergibt sich aus nachstehender Tabelle, daß die Zersetzung in Kohlensäure und Kohle eine Funktion der Zeit ist und von der Menge des Eisenoxyds abhängt. Die Reaktion ist eine vollständige.

Menge des Eisenoxyds	Zeit der Einwirkung													
	Minuten								Stunden					
	8		40		64		80		3		6		7	
	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO
0,0673 g	30,2	69,8	57,4	42,8	—	—	87,0	13,0	94,8	5,2	100	—	—	—
0,0224 g	16,1	83,9	—	—	62,9	37,1	—	—	—	—	—	—	100	—
0,0022 g	2,9	97,1	—	—	36,6	63,4	—	—	—	—	52,3	47,7	—	—

Fl.

O. Boudouard. Über die Zersetzung von Kohlenoxyd in Gegenwart von Metalloxyden [2]). — Die im vorigen Referat erwähnten Versuche werden nun fortgesetzt, einerseits mit Kobalt- und Nickeloxyd, andererseits bei Temperaturen von 650 und 800°. Die experimentelle Anordnung ist nur soweit verschieden, als der

[1]) Compt. rend. 128, 98—101. — [2]) Daselbst, S. 307—309, 822—824, 1522—1523; Bull. soc. chim. [5] 21, 269—274, 463—465, 712—713.

hohen Temperatur Rechnung zu tragen ist. Das prinzipielle Resultat ist dasselbe, d. h. die Reaktion ist eine Funktion der Zeit und Menge der Metalloxyde. Aber die Reaktion ist keine vollkommene. Vielmehr ist die obere Grenze erreicht, wenn bei

650° 61 Proz. Kohlensäure und 39 Proz. Kohlenoxyd
800° 7 Proz. Kohlensäure und 93 Proz. Kohlenoxyd

im Gasgemisch vorhanden sind. Die am meisten beschleunigende Wirkung übt das Kobalt aus, dem das Nickel folgt. Bei 800° ist der Endpunkt bereits nach zwei Stunden, bei 650° erst nach sechs Stunden erreicht. Es ist auch gleichgültig, ob eine relativ große Menge Kohlenstoff am Anfang der Reaktion vorhanden ist oder nicht, indem die Verwendung von Holzkohle, welche erst zur Entfernung des Wasserstoffs calciniert, dann mit der Lösung der Metallnitrate getränkt und wieder geglüht war, zu denselben Resultaten führte. *Fl.*

O. Boudouard. Über die Zersetzung der Kohlensäure bei Gegenwart von Kohle [1]. — Die Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$ ist umkehrbar. In ähnlicher Weise wie diese Reaktion in den vorstehend referierten Arbeiten, wird nun die umgekehrte einer Reihe von Untersuchungen unterworfen, und zwar bei 650°, 800° und 925° und unter Verwendung von Holzkohle, Knochenkohle, Koks und Kohle, die durch Zersetzung von Kohlenoxyd entstanden ist. Das prinzipielle Resultat ist immer das gleiche. Die Zersetzung ist eine Funktion der Zeit, die Reaktion nie eine vollkommene. Die Zusammensetzung des Gasgemisches am Endpunkte ist jedesmal dieselbe wie bei der umgekehrten Reaktion. Die verschiedenen Kohlensorten reagieren verschieden, die durch Zersetzung von Kohlenoxyd entstandene immer langsamer als die Holzkohle. Bei 925° enthält das Gasgemisch noch 4 Proz. Kohlensäure. *Fl.*

Schlagdenhauffen und Pagel. Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kohlenoxyds [2]. — Nachdem Nicloux [3] Kohlenoxyd durch Oxydation mittels Jodsäure bestimmt, glaubten Verfasser zu demselben Resultat auch mittels anderer leicht reduzierbarer Oxyde zu gelangen. Nach verschiedenen negativen Resultaten mit Molybdänsäure, Chromsäure, Arsensäure, arseniger Säure, Zinnsäure, Antimonsäure und antimoniger Säure bei 150 und 300° gelingt es ihnen, mit Silberoxyd und Kupferoxydul bei 60 bezw. 300°. Die gefundene Kohlensäure entspricht dem verlorenen Sauer-

---

[1] Compt. rend. 128, 824—825, 1524—1525; Bull. soc. chim. [3] 21, 465—467, 713—715. — [2] Compt. rend. 128, 309—312; J. Pharm. Chim. 9, 161—163. — [3] JB. f. 1898, S. 509.

stoff. Also eignet sich die Methode zur Kohlenoxydbestimmung. Weniger eignen sich Wismut und Bleioxyd. *Fl.*

Armand Gautier. Bestimmung des Kohlenoxyds [1]). — Gegen vorstehend referierte Arbeit wendet Verfasser folgendes ein: 1. ist ihm die Priorität der Bestimmung von Kohlenoxyd mit Jodsäure von Nicloux selbst zugestanden; 2. bestimmt er heute nicht mehr die entstandene Kohlensäure, sondern das frei gemachte Jod gewichtsanalytisch, was viel genauer ist; 3. eignen sich die von den Verfassern angewendeten Oxyde nicht, wenn das Kohlenoxyd allzu verdünnt ist oder andere oxydierbare Gase, wie Acetylen, Äthylen u. s. w. enthält; 4. verwendet er nicht mehr Jodsäure, sondern Jodsäureanhydrid; 5. sind alle diese Erfahrungen bereits in den Compt. rend. veröffentlicht, den Verfassern aber entgangen [2]). *Fl.*

L. M. Dennis und C. G. Hopkins. Die Bestimmung von Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff durch Verbrennung [3]). — Die bisherigen Methoden leiden entweder an zu großer Umständlichkeit oder nicht genügender Genauigkeit wegen zu kleiner Volumina, die angewendet werden können. Verfasser verlassen deshalb die Idee der Bestimmung durch Explosion und wenden sich der langsamen Verbrennung zu, wobei ohne Gefahr große Volumina der Gase mit reinem Sauerstoff vermischt werden können und Stickoxyde vermieden werden. Der dem Winklerschen Grisoumeter nachgebildete Apparat, sowie die Arbeitsweise ist an der Hand zweier Figuren eingehend erläutert. Das Wesentliche ist: die zu verbrennenden Gase werden in einer etwas umgeformten Hempelschen Pipette durch den elektrischen Strom, der eine Spirale zur Rotglut bringt, erhitzt, und dann wird langsam aus einer Meßbürette Sauerstoff im Überschuß zugeführt und die Kontraktion und gebildete Kohlensäure bestimmt. Während des Übertritts des Sauerstoffs bleibt der elektrische Strom unterbrochen. Dagegen wird hinterher noch eine Stunde lang erhitzt, um die Verbrennung vollkommen zu machen. Mit reinem Wasserstoff und Kohlenoxyd wurden 99,7 bis 100,2 Proz. der theoretischen Menge auf diese Weise gefunden. In Ermangelung reinen Methans wurde der entsprechend gereinigte Leuchtgasrückstand verwendet, wobei gleichzeitig Methan und Wasserstoff bei Gegenwart von Stickstoff verbrannt wurden. Die Resultate von fünf Bestimmungen weichen voneinander bei Wasserstoff nur um 0,3 ccm, bei Methan

[1]) Compt. rend. 128, 487—488, 575, 628. — [2]) JB. f. 1898, S. 509, 510. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 179—193.

0,1 ccm, im Höchstfall, vom Mittelwert nur um 0,18 ccm bezw. 0,05 ccm ab, während zwei nach der Hempelschen Methode ausgeführte Bestimmungen bei Wasserstoff um 1,1 ccm, bei Methan 0,4 ccm voneinander differieren. Tritt noch Kohlenoxyd hinzu, so muß man Kontraktion, Kohlensäure und verbrauchten Sauerstoff (durch Rückbestimmung des Überschusses mit reinem Wasserstoff) bestimmen und erhält dann drei Gleichungen mit drei Unbekannten. Vier Bestimmungen ergeben folgende Zahlen:

	1	2	3	4
Kohlenoxyd	6,2	6,1	6,2	6,0
Wasserstoff	53,5	53,7	53,7	53,9
Methan	37,3	37,2	37,2	37,1
Stickstoff (Differenz)	3,0	2,9	3,0	3,0

Fl.

H. S. Elworthy. Herstellung reiner Kohlensäure. [D.R.-P. Nr. 104497][1]. — Vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Kohlensäure, welche frei ist von praktisch unverdichtbaren Gasen, wie z. B. Stickstoff. Das zugrunde liegende allgemeine Verfahren ist folgendes: Ein Gemisch von Kohlensäure und Wasserdampf oder auch Kohlensäure allein wird über glühende Kohlen unter Luftabschluß geleitet. Dieselben können dann nicht mehr zu Kohlensäure verbrennen, sondern nur zu Kohlenoxyd, indem sie den nötigen Sauerstoff der Kohlensäure entnehmen, wodurch die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduziert wird. Dieser Strom von Kohlenoxyd wird nunmehr über glühendes Kupferoxyd oder eine andere, leicht Sauerstoff abgebende Substanz geleitet. Dadurch wird das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydiert und man erhält so die doppelte Menge Kohlensäure, als anfangs benutzt und reduziert wurde. Im Verlaufe dieses Verfahrens muß viel Wärme zugeführt werden, da die eintretenden Reduktionen mehr Wärme verbrauchen, als die Oxydationen erzeugen. Dies ist früher in der Weise geschehen, daß man die Öfen bezw. Retorten von außen heizte. Das Heizen der Retorten bildet aber wesentliche Mißstände. Einerseits werden die Wandungen der betreffenden Retorten durch das Feuer sehr leicht beschädigt, so daß sie oft erneuert bezw. ausgebessert werden müssen. Andererseits ist auch beim Heizen von außen der Wärmeverlust sehr groß. Die erwähnten Mißstände werden nach vorliegender Erfindung dadurch wirksam aus-

[1]) Patentbl. 20, 793.

geschlossen, daß man die betreffenden Retorten nicht mehr von außen heizt, sondern die verwendete Kohlensäure durch besondere Regenerativöfen auf eine so hohe Temperatur, etwa 1500°, bringt, daß im weiteren Verlaufe des Prozesses keine Wärme mehr von außen zugeführt werden braucht. *Op.*

W. Raydt. Verfahren zur Gewinnung von Kohlensäure aus Gasgemischen mittels festen Monocarbonates. [D. R.-P. Nr. 101340][1]. — Bei Herstellung von Kohlensäure[2] hat es sich gezeigt, daß der Prozeß der Zersetzung des bei der Absorption der Kohlensäure durch festes Monocarbonat entstandenen Bicarbonates rascher und vollständiger vor sich geht, wenn die Heizung des Apparates, in dem das Bicarbonat auf den Horden ausgebreitet ist, nicht nur durch die aus dem Ofen kommenden Gase geschieht, sondern wenn man gleichzeitig durch das Bicarbonat hoch erhitzte Kohlensäure hindurchleitet. Diese zur Heizung benutzte Kohlensäure kann, nachdem sie einen Teil ihrer Wärme in den Apparat zur Zersetzung des Bicarbonates abgegeben hat, wieder benutzt werden, indem sie aus dem Apparat abgezogen, von neuem erhitzt und wieder in den Apparat eingeleitet wird. Die bei der Zersetzung des Bicarbonates sich entwickelnde Kohlensäure kann gleichzeitig mit der zum Heizen benutzten Kohlensäure aus dem Apparat entfernt und an geeigneter Stelle entnommen werden. *Op.*

Maurice de Thierry. Bestimmung des Kohlendioxyds auf dem Mont-Blanc[3]. — Verfasser findet auf dem Dache eines Hauses 2 km von Chamonix (also von Feuerungsgasen und Atmungsprodukten unbeeinträchtigt) 26,9 Liter Kohlendioxyd pro 100 cbm Luft, auf den Grands-Mulets, also in einer Höhe von 3050 m, 26,2 Liter, im Laboratorium zu Montsouris 32,1 Liter. Mithin nimmt der Gehalt an Kohlendioxyd mit der Höhe nur sehr unbedeutend ab. *Fl.*

K. B. Lehmann. Der Kohlensäuregehalt der Inspirationsluft im Freien und im Zimmer[4]. — Die Atmosphäre der menschlichen Ausatmung enthält 40 Prom. Kohlensäure, welche offenbar teilweise mit eingeatmet wird und zwar um so mehr, je geschlossener der Raum und geringer die Bewegung ist. Beim ruhigen Stehen im Zimmer betrug der Kohlensäuregehalt der eingeatmeten Luft 2,1 bis 2,9 Prom. mehr als der der Zimmerluft. Sehr selten wurden Werte wie 1,56 oder 5,01 Prom. beobachtet.

---

[1]) Patentbl. 20, 206. — [2]) Z. B. nach der im JB. f. 1897, S. 661 beschriebenen Methode. — [3]) Compt. rend. 129, 315—316. — [4]) Arch. Hyg. 34, 315—320.

Im Freien ist der Mehrgehalt wesentlich kleiner, dagegen beim Liegen ebenso groß. Daß, wie theoretisch vorauszusehen, bei sehr niedriger Zimmertemperatur die Exspirationsgase als leichter durch Emporsteigen sich schnell aus der Inspirationsatmosphäre entfernen würden, ließ sich wenigstens aus dem Kohlensäuregehalt nicht strikte beweisen. Der Kohlensäuregehalt einer Cigarre kommt gegenüber der vom Körper produzierten gar nicht in Betracht. *Fl.*

K. B. Lehmann. Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung technisch und hygienisch wichtiger Gase. IX. Untersuchungen über die langdauernde Wirkung mittlerer Kohlensäuredosen auf den Menschen [1]). — Wenn auch ein Kohlensäuregehalt von 6 bis 12 Proz. in schlecht ventilierten Gärkellern zeitweise leichtere und schwerere Intoxikationen herbeiführte, so ließ sich doch im allgemeinen aus der jahrelangen Einatmung von Luft, die 1 bis 2,5 Proz. Kohlensäure enthielt, irgend welcher schädliche Einfluß auf die freilich meist jungen und kräftigen Brauer nicht nachweisen. *Fl.*

Felix Marboutin, Adrien Pecoul und Marius Bouyssy. Über die Absorption kleiner Mengen Kohlensäure in großen Gasmengen [2]). — Wenn man die Luft Blase für Blase (von etwa 3 mm Durchmesser) durch ein beinahe horizontal liegendes Rohr von 0,800 m Länge und 11 mm Durchmesser, welches 50 ccm einer Lösung von 20 g Kaliumhydrat im Liter enthält, in einer Geschwindigkeit von 4 Litern in der Stunde hindurchpassieren läßt, wobei sie etwa 15 bis 20 Minuten mit der absorbierenden Flüssigkeit in Berührung bleibt, so werden im Gegensatz zu anderen Methoden auch die kleinsten Mengen Kohlensäure absorbiert. Ein dahinter geschaltetes zweites Rohr findet nichts mehr zu absorbieren. Hierbei wirkt Kalilauge gerade so gut wie Barytlauge. *Fl.*

A. Held. Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern [3]). — Zur Vermeidung der Absorption der atmosphärischen Kohlensäure durch den überschüssigen Kalk, wie sie bei der gewöhnlichen Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern unvermeidlich ist, hat sich Verfasser einen kleinen, einfachen Apparat konstruiert, der im wesentlichen aus einem am Ende mit kleinen Löchern versehenen und mit einer Hülle von Filtrierpapier belegten Reagenzröhrchen besteht, welches in einer Führung in einem Kolben herauf und heruntergeschoben werden

---

[1]) Arch. Hyg. 34, 335—347. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 3—5. — [3]) Daselbst, S. 983—986.

kann und das Filtrieren bezw. Abheben der Flüssigkeit unter Zutritt von kohlensäurefreier Luft bezw. indifferenter Gase gestattet, während gleichzeitig dafür gesorgt wird, daß die später zur Zersetzung gebrauchte Schwefelsäure in den Kolben eingeführt werden kann, ohne daß die kohlensäurereiche Luft des Laboratoriums mit dem unveränderten Kalk in Berührung kommt. *Fl.*

V. Schenke. Zwei einfach und schnell auszuführende Bestimmungsarten der Kohlensäure in Ätzkalk, Kalkstein, Knochenkohle, Steinmehl, Mergel und dergl., sowie speziell in Ackererden [1]). — Die erste Methode beruht wie die bekannten auf Bestimmung der Gewichtsabnahme bei Zersetzung mit Säuren und unterscheidet sich fast nur durch die Form der Apparate. Zur Zersetzung wird Salzsäure in der Kälte verwandt, deren geringe Verdunstung durch eine Zwischenlage von Kupfersulfatbimsstein in der sonst zum Trocknen verwendeten Calciumchloridschicht zurückgehalten wird. Die geringe Absorption der Kohlensäure in der Kälte kann durch einen blinden Versuch festgestellt werden. Die Resultate sind für technische Untersuchungen reichlich genau. Die zweite Methode bezweckt, den Gehalt an Kalk und Magnesia in der Ackererde mittels Kohlensäurebestimmung festzustellen. Die direkte Methode ist zu ungenau, da einerseits Kalk auch an Humussäure, andererseits Kohlensäure auch an Eisen gebunden ist. Wird aber die Ackererde stark geglüht, die sehr hygroskopischen Oxyde nun rasch gewogen und diejenige Gewichtszunahme als Kohlensäure bestimmt, welche beim Durchfeuchten mit Ammoncarbonat und 20 Minuten langes Erhitzen auf 150° eintritt, dann kann man aus der so gefundenen Kohlensäure den Gesamtgehalt alles auch an Humussäuren gebundenen Kalkes und der Magnesia berechnen, da Eisenoxyd unter gleichen Umständen nicht in Carbonat überführbar ist. *Fl.*

Arthur Marshall. Verbesserter Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralien [2]). — Ist nur eine Druckfehlerberichtigung der in demselben Journal im vorigen Jahre erschienenen gleichbetitelten Arbeit [3]). *Fl.*

S. Tanatar. Percarbonate [4]). — Man löst 7,5 g Natriumcarbonat in 100 g kaltem, 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd auf und fügt nach fünf bis zehn Minuten das dreifache Volumen Alkohol zu. Es krystallisiert ein Salz, welches 10,77 bis 10,90 Proz. aktiven Sauerstoff enthält, der beim Erhitzen auf 100° zusammen

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 612—614. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 1091. — [3]) JB. f. 1898, S. 515. — [4]) Ber. 32, 1544—1546.

mit dem Wasser entweicht, während Kohlensäure gebunden bleibt. Die Formel des Salzes ergibt sich zu $Na_2CO_4 + 1^1/_2 H_2O$. Bei Zusatz von Säure entweicht Kohlensäure und in der Lösung bleibt Wasserstoffsuperoxyd. Das entsprechende Kaliumsalz ist nicht rein zu erhalten, scheint aber der Formel $K_2CO_4 + 3H_2O$ zu entsprechen. Die anderen Metallsalze zersetzen sich zu schnell. Nimmt man zur Darstellung des *Natriumpercarbonates* doppelt so viel Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man ein Salz der Formel $NaC_2O_4 + {}^1/_2 H_2O_2 + H_2O$. Gegen die Annahme, daß im Natriumpercarbonat nur Soda vorläge, in welchem ein Teil des Kristallwassers durch Wasserstoffsuperoxyd ersetzt ist, spricht das thermochemische Verhalten, indem bei der Zersetzung mit Salpetersäure bedeutend mehr Wärme frei wird. Ebensowenig aber kann das Salz mit ${}^1/_2 H_2O_2$ mehr einer noch höheren Oxydationsstufe entsprechen, weil es sich thermochemisch genau ebenso verhält. *Fl.*

Berthelot. Über die Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit Wasserstoff und Stickoxyd [1]). — Unter dem Einfluß einer dunklen elektrischen Entladung verschwinden von einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff unter gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck die Komponenten im Verhältnis von 2:1. Dabei entsteht ein gelblicher, fester Körper mit Mercaptangeruch, welcher in Äther unlöslich, in Schwefelkohlenstoff ein wenig löslich ist und von kalter konzentrierter Kalilauge angegriffen, aber nicht gelöst wird. Salzsäure entwickelt Schwefelwasserstoff. Die Formel $C_2H_2S_4$ spricht für eine vollkommen sulfurierte Oxalsäure oder besser ein Persulfid des Gluoxals $C_2H_2S_2 + S_2$. Ist der Druck zu klein, so resultiert nur eine Polymerisation des Schwefelkohlenstoffs. Mit Stickstoff oder Argon an Stelle des Wasserstoffs entsteht nur diese Polymerisation anscheinend neben einer verschwindenden Menge eines Reaktionsproduktes. Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd bilden ein Gemisch ihrer Polymerisationsprodukte, eine Oxysulfonsäure, die durch Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydiert wird. *Fl.*

Harold Baily Dixon und Edward John Russel. Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff [2]). — Nach Anführung der einschlägigen Literatur berichten die Verfasser über ihre eigenen systematischen Versuche über diesen Gegenstand an der Hand einer großen Anzahl von Protokollen und Tabellen der Experimente und ziehen folgende Schlüsse: 1. Es ergibt sich kein Beweis, daß reiner Schwefelkohlenstoff, mit Sauerstoff gemischt dem

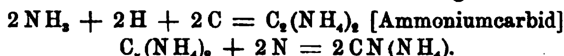
[1]) Compt. rend. 129, 133—136. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 600—613.

elektrischen Funken ausgesetzt, nicht explodiert. — 2. Schwefelkohlenstoff erleidet, an der Luft erhitzt, eine langsame Verbrennung unter Phosphorescenzerscheinung, hat dagegen keinen prägnanten Entflammungspunkt. — 3. Unter 230° ist keine Zersetzung zu beobachten. Der Verbrennung geht kein deutlicher Zerfall in Schwefel und Kohlenstoff voraus. Dagegen tritt ein ganz geringer Zerfall durch Einwirkung elektrischen Lichtes ein. — 4. Die Reaktion, die bei der Explosion mit Sauerstoff stattfindet, ist nie durch einfache Gleichung darstellbar. Selbst bei überschüssigem Sauerstoff bleibt ein Teil des Schwefelkohlenstoffs intakt, und entstehen Zwischenprodukte wie Carbonylsulfid, Kohlenoxyd u. s. w. Bei Gegenwart auch geringer Sauerstoffmengen teilt sich derselbe stets zwischen Schwefel und Kohlenstoff. 1 Vol. Schwefelkohlenstoff zu $^2/_3$ Vol. Sauerstoff ist die unterste Grenze der explodierbaren Gemenge, während die obere mit 6, ja 7 Vol. Sauerstoff noch nicht erreicht ist. — 5. In Smithells' Separator sind die Erscheinungen andere. Die Gase zwischen den beiden Flammenkegeln bestehen fast zu gleichen Teilen aus Kohlenmonoxyd und Schwefeldioxyd neben Schwefel, unverbranntem Schwefelkohlenstoff, Carbonylsulfid und Kohlendioxyd. — 6. Die Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs unterscheidet sich also von Verbrennungen anderer Kohlenstoffprodukte wie folgt: a) Kohlenstoff wird nie niedergeschlagen. b) Die Explosion erfolgt nie nach der Gleichung $2CS_2 + O_2 = 2CO + 2S_2$, wie es beim Äthylen stets der Fall ist, $C_2H_4 + O_2 = 2CO + 2H_2$. c) Obwohl auch bei Explosion einer Mischung von $CS_2 + 3O_2$ niemals nur der Gleichung entsprechend $CO_2 + 2SO_2$ entsteht, so ist doch die Schnelligkeit der Explosion in diesem Falle die größte. *Fl.*

Denis Lance und R. L. E. de Bourgade. Verfahren zur Darstellung von Cyan. [D. R.-P. Nr. 100775][1]. — Nach Langlois erhält man Cyanammonium, wenn man bei Gegenwart einer starken elektrischen oder anderen Wärmequelle Ammoniakgas auf Kohlenstoff einwirken läßt: $2NH_3 + C = CNH.NH_3 + 2H$. In der Praxis, in der man Ammoniakgas mit einer Schnelligkeit von 80 Litern in der Stunde über eine in einer Porzellanröhre befindliche Schicht Holzkohle bei einer Temperatur von etwa 1100° streichen läßt, erhält man unter den günstigsten Bedingungen im Maximum 25 Proz. von dem Stickstoff des angewendeten Ammoniaks in der Form einer Cyanverbindung. Diese großen Verluste sind der vor sich gehenden Dissoziation des Ammoniaks

[1]) Patentbl. 20, 25.

zuzuschreiben. Um dies zu verhüten, leitet man kein reines Ammoniak, sondern Wasserstoff und Stickstoff gemischt mit Ammoniakgas über die Kohlen. Der Prozeß verläuft folgendermaßen:



$$2\,NH_3 + 2\,H + 2\,C = C_2(NH_4)_2 \text{ [Ammoniumcarbid]}$$
$$C_2(NH_4)_2 + 2\,N = 2\,CN(NH_4).$$

An Stelle von Wasserstoff und Stickstoff lassen sich von Sauerstoff auf eine der bekannten Weisen befreite atmosphärische Luft bezw. Kohlenwasserstoffe, C_2H_2, C_2H_4, CH_4, verwenden, die man durch trockene Destillation organischer Stoffe erhalten kann. Das Ammoniakgas wird durch Erwärmen wässerigen Ammoniaks entwickelt. Das Gemisch der einzelnen Gase wird dadurch hergestellt, daß man z. B. 80 Liter Ammoniakgas, 2000 Liter Kohlenwasserstoff und 200 Liter Luftstickstoff in einen Gasometer durch Pumpen befördert. Die Ausbeute an Cyan beträgt nach diesem Verfahren 90 Proz. *Op.*

Eduard Riepe. Verfahren zur Herstellung von Cyanalkali. [D. R.-P. Nr. 105051][1]). — Pulverisierte Kohle wird mit kohlensaurem Alkali und mit Kalkhydrat, sowie mit schweren Kohlenwasserstoffen, Melasse oder ähnlichen Mitteln vermischt und das Gemisch zu dünnwandigen Briketts oder Hohlziegeln geformt, die zur Beseitigung von Verunreinigungen ausgeglüht werden. Durch den Zusatz von kohlensaurem Alkali und Kalkhydrat sollen die in den Briketts etwa vorhandenen schwefelsauren, phosphorsauren und kohlensauren Verbindungen in unlösliche Kalkverbindungen übergeführt bezw. aufgeschlossen werden, wobei Kohlensäure ausgetrieben wird. Durch die erhaltenen Briketts wird bei fortgesetzter Zuführung von Wärme ein Strom von Ammoniak mit zeitweiligen regelmäßigen Unterbrechungen geleitet. Dieser dient gleichzeitig als Träger des in Staubform zuzuführenden und zur Bildung des Cyankalis erforderlichen kohlensauren Kalis oder eines dem gleichen Zwecke dienenden Gemisches von Ammoniaksalzen und salpetersauren und kohlensauren Salzen der Alkalimetalle. Die Zuführung des staubförmigen Materiales kann auch durch indifferentes Gas erfolgen, in welchem Falle das Ammoniak für sich zugeleitet wird. *Op.*

Henry Raymond Vidal. Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoffsäure aus Alkylcyaniden. [D. R.-P. Nr. 101391][2]). — Durch Erhitzen von Phospham mit Ameisensäure erhält man bereits bei einer Temperatur von 150 bis 200° reine Blausäure nach der Gleichung $PN_2H + 2\,HCOOH = H_3PO_4 + 2\,HCN$.

[1]) Patentbl. 20, 828. — [2]) Daselbst, S. 95.

Man erhitzt z. B. in einem aus emailliertem Gußeisen bestehenden Gefäß 60 kg im Ölbade auf 150 bis 200°. Auf das erhitzte Phospham läßt man dann 48 kg Ameisensäure, die sich in einem anderen, oberhalb des ersteren angeordneten Gefäße befinden, langsam herabfließen. Es findet sofort ein Entweichen von Blausäure statt. Die Reaktion wird geregelt durch die Ausflußgeschwindigkeit der Ameisensäure. Das Gas wird ausgewaschen, um es von den Spuren des Schwefelwasserstoffs zu befreien, welche von dem Schwefel, der stets in dem Phospham enthalten ist, herrühren. Das Gas wird dann in eine Lösung von Ätzkali oder alkalischem Carbonat geleitet, mit welchem es sich verbindet, und es entsteht ein Cyanid von großer Reinheit. — Verwendet man an Stelle von Ameisensäure eine homologe Fettsäure, so entstehen die entsprechenden Alkylcyanide nach der Gleichung: $PN_2H + 2RCOOH = H_3PO_4 + 2KCN$. *Op.*

J. Bueb und Dessauer Zuckerfabrik. Verfahren, aus cyanhaltigen Gasen Blausäure zu gewinnen. [D. R.-P. Nr. 104953] [1]). — Das Verfahren, Blausäure aus cyanhaltigen Gasen zu gewinnen, besteht darin, daß man die Gase, gegebenenfalls unter vorheriger Absonderung des darin enthaltenen Ammoniaks, durch hochprozentigen Alkohol leitet und die gewonnene alkoholische Blausäurelösung einer fraktionierten Destillation unterwirft. Oder man leitet die bei der Durchführung der fraktionierten Destillation abdestillierenden Alkohol- und Blausäuredämpfe durch ein Gefäß mit alkoholischem Ätzalkali, in welchem sich dann die Blausäure als Cyankalium ausscheidet. Mit dem zuerst beschriebenen Verfahren kann man die Aussaturierung der cyanhaltigen Mutterlauge mit Kohlensäure (vorteilhaft der in dem Gasgemenge enthaltenen) verbinden. Diese fällt das Alkali als Carbonat aus, während die Blausäure als solche im Alkohol in Lösung geht und daraus gewonnen wird. *Op.*

James T. Conroy. Der Raschenprozeß für die Darstellung von Cyanid [2]). — Der größere Bedarf an Cyankalium macht neue Herstellungsweisen notwendig. Durch Oxydation des Schwefels des Rhodans kann man zum Ziele gelangen, jedoch rentiert das Verfahren nur, wenn der Luftsauerstoff das Oxydationsmittel ist und der Sauerstoffüberträger sich wieder erneuert. Das gelingt mit Salpetersäure. Indessen muß man mit verdünnter Lösung arbeiten und die Rhodanidlösung zur siedenden Salpetersäure einfließen lassen. Im anderen Falle entsteht Sulfocyan, $C_3N_3HS_3$. Auf

---

[1]) Patentbl. 20, 793. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 432—437.

diesen theoretischen Überlegungen beruht das von Raschen angegebene Verfahren der United Alkali Company, welches Verfasser nun an der Hand einer Zeichnung beschreibt. In das erste einer Reihe irdener Gefäße läßt man mit Schwefelsäure angesäuerte Rhodanidlösung (10 Pfund KCNS auf den Kubikfuß) und Salpetersäure (im Überschuß) eintreten. Durch Dampf wird gleichzeitig die Flüssigkeit gemischt und zum Kochen erhitzt und die Oxydationsreaktion eingeleitet. Die weiteren Gefäße dienen fast nur noch zur vollständigen Verdampfung des Cyanwasserstoffs, welcher mit Dampf und verschiedenen Stickoxyden gemischt in die Reinigungsgefäße übergeführt wird, während die Salzlösung, die meist höchstens 1 Proz. Cyankalium enthält, abfließt. Die Gase werden erst durch gegenfließendes Wasser nur so weit gekühlt, daß Stickstofftrioxyddämpfe kondensiert und als Salpetersäurelösung wieder dem Zersetzungsgefäß zugeführt werden. Nur unbedeutende Mengen Cyanwasserstoff werden dabei mit gelöst. Das Gros wird in gußeisernen Gefäßen, die außen durch Wasser gekühlt werden, kondensiert, wobei sich der ganze Dampf in Gestalt einer gesättigten Blausäurelösung niederschlägt und ungefähr 30 Proz. des Cyanwasserstoffs mit sich führt. Diese Lösung wird auch wieder und zwar einem der späteren Zersetzungsgefäße zugeführt, da man bei direkter Neutralisierung mit Kalilauge stets stark gefärbtes Cyankalium erhalten hatte. Die restlichen etwa 70 Proz. des Cyanwasserstoffs, vermischt nur noch mit Stickoxyd, werden nun direkt als Gas in gußeisernen, gekühlten Gefäßen von Kalilauge von 75° Tw. absorbiert, während das Stickoxyd weiter in Regenerierungstürmen, mit Luft und Wasser gemischt, zu Salpetersäurelösung oxydiert und den Zersetzungsgefäßen wieder zugeführt wird. Bei der Absorption muß zur Vermeidung von Braunfärbung des Produktes durch Polymerisation ein Überschuß freien Alkalis immer gesichert sein. Das Eindampfen der Cyankaliumlösung erfolgt in Vakuumapparaten, nachdem man sich überzeugt hat, daß in offenen Gefäßen man nur etwa höchstens 30 Proz. gewinnt. Anscheinend kommt der große, den Vorversuch im Laboratorium bei weitem übersteigende Verlust von der Zersetzung des Cyanwasserstoffs unter Ammoniakbildung durch Überhitzung. Das so erhaltene Produkt ist frei von Schwefelsäure und enthält außer Spuren von Nitrat nur die Verunreinigungen, die in der Kalilauge waren. Verfasser weist dann noch besonders auf zwei Gefahren und ihre Abwendung hin. Die Gefahr der Giftigkeit ist durch sorgfältige Dichtungen, Umhüllung aller Rohre mit Bleimänteln und Anwendung eines kleinen Unterdruckes mit

Hilfe eines Körtingschen Gebläses, so daß eher Luft eintreten, als Gas austreten kann, ziemlich beseitigt. Außerdem würde ein Gasaustritt sofort an der braunen Farbe der mit dem Cyanwasserstoff austretenden Stickoxyde (durch Mischung mit Luft) bemerkt werden. Immerhin ist diesem Umstande bei den Riesenmengen giftiger Gase große Aufmerksamkeit zu schenken. Die andere Gefahr ist eine Explosion von Stickoxyd, welche aber nur durch eine Übertragung einer anderen explosiven Erschütterung eintreten kann. Tatsächlich ist sie in den ersten Tagen des Betriebes durch Explosion eines Gemisches von Cyanverbindungen mit Nitraten, das sich in kleiner Menge bildet, bei Gelegenheit einer Hahnstellung erfolgt und hat großen Schaden angerichtet. Einer Wiederholung ist durch andere Gestaltung des Hahnes und Zwischenschaltung eines Schutzgefäßes, in gewissem Maße wenigstens, vorgebeugt. *Fl.*

Berthelot. Über die Doppelcyanide[1]). — Verfasser verfolgt durch thermochemische Messungen die Vorgänge, die bei Bildung und Umsetzung von Doppelcyaniden eintreten. Im ersten Teil der Arbeit beschäftigt er sich indessen zunächst mit den Gleichgewichten, die durch Hinzufügen von stärkeren oder schwächeren Säuren zu Cyaniden bzw. von Blausäure zu den betreffenden Alkalisalzen eintreten. Es ergibt sich: 1. Starke Säuren, wie Salz- oder Salpetersäure, selbst Essigsäure, machen die ganze Blausäure frei unter Entwickelung genau derselben Wärmemenge, als der Differenz der Neutralisationswärme entspricht. 2. Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Borsäure, deren Neutralisationswärme sämtlich wesentlich höher ist, als die der Blausäure, führen zu Gleichgewichten, wobei ein Teil des Alkalis an Blausäure gebunden bleibt, obwohl bei der Einwirkung von Blausäure auf die Salze Wärme gebunden wird. Dies rührt daher, daß die Salze der genannten Säuren stärker hydrolytisch (wohl zu unterscheiden von elektrolytisch) gespalten sind, als die Cyanide. Die Differenz der bei den umkehrbaren Reaktionen entwickelten bezw. gebundenen Wärme ist auch hier gleich der Differenz der Neutralisationswärme. Die Salze der Formel Na_2S u. s. w. existieren in stark verdünnter Lösung nur als $NaHS + NaOH$. Nun zur Betrachtung der Doppelcyanide und zwar zunächst des Silbers. Silberoxyd löst sich gemäß der Differenz der Bildungswärmen leicht in Cyankalium unter Freimachen von Alkali und Bildung des Doppelsalzes. Salpetersäure bildet Kaliumnitrat neben Silbercyanid, mit überschüssiger Salzsäure erhält man ein Gemisch von

[1]) Compt. rend. 128, 630—642.

Silberchlorid und Cyansilber. Schwächere Säuren, die doch das reine Cyankalium sichtbar zersetzen, bleiben ohne sichtbare Einwirkung auf das Doppelsalz. Dies läßt sich am einfachsten durch die Annahme einer komplexen Säure, „Silbercyanwasserstoffsäure“, erklären, deren Neutralisationswärme ungefähr gleich der der Essig- und Borsäure = 13,3 Kal., deren Bildungswärme negativ = — 3,8 Kal. (die der Salze ist positiv) und die daher nach Freiwerden auch nur eines kleinsten Teiles durch Zusatz überschüssiger Säure zerfällt unter Bildung von Cyansilber. Dieser Zerfall ist der Grund zu dem geringen Niederschlag, der nach langem Stehen doch zu bemerken ist und durch Zusatz mehr als äquivalenter Säuremengen verstärkt wird. Einer solchen komplexen Säure muß auch ein „silbercyanwasserstoffsaures Silber“, AgCN–CNAg, entsprechen. Thermochemische Betrachtungen führen aber zu der Annahme nur eines Cyansilbers. Voraussichtlich entspricht auch das durch einfache Umsetzung entstandene Cyansilber der doppelten Formel. Quecksilberkaliumdoppelcyanid setzt sich sowohl mit starken wie mit schwachen Säuren vollständig in Quecksilbercyanid und das entsprechende Kaliumsalz um. Die Quecksilbercyanwasserstoffsäure, deren Bildungswärme sich als doppelt so hoch negativ berechnet, wie die der entsprechenden Silberverbindung, existiert entweder nicht oder ist schon beim Entstehen vollständig dissoziiert. Ein Quecksilbersalz dieser Säure existiert nicht. Vielmehr verläuft eine in diesem Sinne angestellte Reaktion nach der Gleichung: $Hg(CN)_2 2KCN + HgCl_2 = 2Hg(CN)_2 + 2KCl$. Die Bildungswärme des Zinkdoppelsalzes ist nahezu gleich der des Quecksilbersalzes und doppelt so groß als die des Silbersalzes entsprechend der Valenz. Demgemäß löst sich auch Zinkoxyd in Cyankalium auf. Schwache Säuren auch im Überschuß vermögen nicht die ganze, an Kalium gebundene Blausäure frei zu machen, immerhin aber mehr als bei der Silberverbindung. Die hypothetische Zinkcyanwasserstoffsäure liegt demnach, was ihre Beständigkeit anlangt, zwischen der entsprechenden Silber- und Quecksilberverbindung. Ein vom gewöhnlichen Zinkcyanid verschiedenes Zinksalz der Zinkcyanwasserstoffsäure ist durch Umsetzung auch nicht zu erhalten. *Fl.*

Berthelot. Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien auf die Doppelcyanide. Cyanosulfide[1]). — Die Arbeit ist die Fortsetzung der vorstehend referierten und beschäftigt sich mit den komplizierteren Gleichgewichten von Doppelcyaniden

[1]) Compt. rend. **128**, 706—715.

und Sulfiden. In Gegenwart von überschüssigem Cyankalium wird durch Schwefelwasserstoff bezw. Schwefelalkalien nicht alles Silber als Schwefelsilber gefällt, vielmehr färbt sich die Lösung braun und gibt erst beim Kochen oder Zusatz von Essigsäure Silbersulfid. In der Tat ergaben thermochemische Messungen, daß die Gleichung $2(AgCNKCN) + H_2S = Ag_2S + 2KCN + 2HCN$ keine Wärme entwickeln würde. Nur der Umstand, daß Schwefelsilber als unlöslich ausfällt und das Gleichgewicht stört, würde die Reaktion beenden, wenn nicht Schwefelsilber in großem Überschuß von Cyankalium unter Wärmeentwickelung sich lösen würde. In Schwefelalkalien ist Silbersulfid unlöslich. Quecksilbersulfid ist in Cyankalium unlöslich. Infolgedessen wird durch Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien auch bei Gegenwart überschüssigen Cyankaliums Quecksilber aus der Lösung des Doppelcyanids gefällt. Dagegen löst sich Quecksilbersulfid in etwas weniger als 4 Mol. Schwefelnatrium. Infolgedessen ist bei Gegenwart dieses Salzes die Fällung unvollkommen. Am kompliziertesten sind die Gleichgewichte beim Zinkdoppelsalz. Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien fällen aus einer Lösung des Doppelsalzes ganz langsam etwa im Laufe eines Tages das Schwefelzink vollständig. Die Reaktion wird durch Erwärmen oder Ansäuern beschleunigt, dagegen durch überschüssiges Cyankalium aufgehalten. Zinksulfid löst sich nur unvollkommen in Cyankalium. Dagegen wird der gerade entstehende Niederschlag von Zinksulfid durch sofort zugefügtes Cyankalium gelöst. Die beobachteten Wärmemengen sind nun stets dieselben, ob man vom Zinksulfid oder Zinkcyanid oder dem Doppelsalz ausgeht und schließlich zu dem durch überschüssiges Cyankalium hervorgebrachten Gleichgewicht gelangt, in welchem Zink, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff und Kalium nebeneinander in Lösung sind. Alle einfachen Umsetzgleichungen aber, die man sich für diese Vorgänge konstruieren kann, stimmen aber entweder in der theoretisch berechneten Wärmemenge oder aber in den Niederschlägen u. s. w. nicht mit den Tatsachen überein. Man muß daher die Existenz von Doppel- bezw. Tripelsalzen der vier beteiligten Faktoren annehmen. *Fl.*

Siegfried Eisenstein. Blutlaugensalz aus Gasmasse[1]). — Das Verfahren lohnt nur bei mindestens 3 Proz. Ferrocyankalium, welches gewöhnlich aber 5 bis 8 Proz. der Gasmasse beträgt. Durch 1 Proz. schwefelsäurehaltiges Wasser werden aus der gemahlenen und der gesiebten Gasmasse die löslichen Ammoniak- und Cyan-

[1]) Österr. Chemikerzeit. 1, 481—482.

salze ausgesaugt und durch Destillation voneinander getrennt. Der Rückstand wird durch Behandlung mit erstens Kalkmilch, dann Sodalösung in Ferrocyannatrium übergeführt, neben welchem Salz Sulfate nicht mehr vorhanden sind. Die filtrierte Lauge wird durch Calciumchlorid von allen Carbonaten und teerigen Bestandteilen befreit, aus der klaren, mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Eisensulfat Ferrocyan gefällt, welches nach dem Auswaschen durch Behandlung mit Kalilauge in der Hitze in Kaliumferrocyanid übergeführt wird. Dieses letztere wird durch Kristallisation gereinigt. *Fl.*

James Locke und Gaston H. Edwards. Über ein Isomeres von Ferricyankalium [1]). — Von Skraup ist bereits früher durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Ferricyankalium ein schwarzes oder dunkelviolettes Pulver erhalten worden, dessen Analyse jedoch nicht mit reinem Produkte ausgeführt, ihn zur Formel $K_2Fe(CN)_6$ verleitete. Verfasser haben nun diesen Versuch wiederholt und etwas modifiziert und sind hierbei zu einem neuen Isomeren des Ferricyankaliums gelangt, welches sie als β-Modifikation bezeichnen. 50 g Ferricyankalium und 4 g chlorsaures Kalium in 100 ccm Wasser wurden heiß mit 4 g HCl (1,19) und 75 ccm Wasser versetzt und sobald Aufbrausen eintrat, mit Eiswasser auf 20° abgekühlt. Aus dem Filtrat scheidet man dann das Salz mit Alkohol und durch Abkühlen auf 0° ab. Nochmals in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol abgeschieden, erhält man ein Salz, das unter dem Mikroskop, von Verunreinigungen befreit, aus sehr kleinen, grünlichgelben Nadeln besteht. Die Analyse führte zu der Formel $K_3Fe(CN)_6 + H_2O$, es liegt also hier ein Isomeres vor, dem Verfasser den Namen *Kalium-β-ferricyanid* geben und das sich durch Reduktion mittels Natriumamalgam in normales Ferrocyanid verwandeln läßt. Durch Cd-, Cu-, Fe-, Hg-, Co-, Mn-, Ni- und Zn-Salze entstehen Fällungen mit dem β-Salz, die denjenigen des gewöhnlichen, von Verfassern als α-Salz bezeichneten Salzes ähnlich sind. Zur Unterscheidung der beiden Isomeren eignen sich die Wismut-, Blei-, Zinn- und Silbersalze. Besonders charakteristisch ist der Unterschied bei den Silbersalzen. *Tr.*

James Locke und Gaston H. Edwards. Über die Bildung von Kalium-β-ferricyanid durch die Einwirkung von Säuren auf das normale Ferricyanid [2]). — Verfasser hatten früher [3]) gezeigt,

[1]) Amer. Chem. J. 21, 193—206. — [2]) Daselbst, S. 413—418. — [3]) Vorstehendes Referat.

daß, wenn eine Lösung von Ferricyankalium kurze Zeit mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure erhitzt wird, ein Isomeres von diesem Salze entsteht, das mit 1 Mol. H_2O kristallisiert. Dieses Salz war schon von Skraup und anderen früher in unreinem Zustande beobachtet worden. Verfasser hatten nun diese Umwandlung der oxydierenden Wirkung des chlorsauren Kaliums zugeschrieben, es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Salzsäure allein diese Umwandlung bewirkt hat und daß diese Umwandlung auch von anderen Säuren mehr oder weniger rasch hervorgerufen werden kann. Aus den diesbezüglichen Versuchen, die mit verschiedenen Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure) ausgeführt wurden, geht hervor, daß die katalytische Wirkung der verschiedenen Säuren, die eine Überführung in das β-Salz bewirken können, direkt von dem Grade der Ionisation der Säure abhängig ist. *Tr.*

R. H. Adie und K. C. Browning. Die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Ferrocyankalium [1]. — Verfasser haben auf Ferrocyankalium Schwefelsäure verschiedener Konzentration [H_2SO_4 (98 Proz.) bis $H_2SO_4 . 8 H_2O$] einwirken lassen und gelangten hierbei zu folgenden Resultaten. Schwefelsäure, H_2SO_4 und H_2SO_4, H_2O, lösen das Salz unter Bildung von Kaliumsulfat und Ferrocyanwasserstoffsäure, es tritt nur eine geringe und unvollkommene Bildung von CO ein. Bei $H_2SO_4 . 2 H_2O$ bildet sich CO, die Reaktion gilt für das ganze Cyan. $H_2SO_4 . 4 H_2O$ bis $H_2SO_4 . 10 H_2O$ liefern mit Ferrocyankalium Blausäure und Everitts Salz $K_2Fe_2(CN)_6$. Bei der letztgenannten Verdünnung wird alles Cyan in Cyanwasserstoff verwandelt, während die Kohlenoxydbildung praktisch bei Säure von der Stärke $H_2SO_4 . 4 H_2O$ aufhört. Verfasser erörtern den Mechanismus der Reaktion 1. durch die Bildung und Hydrolyse von Ferrocyanwasserstoffsäure mittels der verdünnten Schwefelsäure, 2. durch die Bildung von Kaliumsulfat, das auf die Ferrocyanwasserstoffsäure unter Bildung von Everitts Salz reagiert. Die letzte Reaktion tritt hauptsächlich in konzentrierten Lösungen ein, während die erstere nur mit Säuren erfolgt, die verdünnter als $H_2SO_4 . 10 H_2O$ sind. *Tr.*

J. A. Müller. Über die Theorie der Einwirkung des Kohlenoxyds auf gelöstes Ferrocyankalium [2]. — Bei der Darstellung des Kaliumcarbonylferrocyanids, $K_3Fe(CN)_5CO$, wächst die Ausbeute bei überschüssigem Kohlenoxyd und beträgt bei 3,2 Mol. Kohlenoxyd 98 Proz. Der Schluß, daß die Reaktion umkehrbar und darum bei gleichen Molekülen nicht vollständig ist, wäre aber

[1] Chem. News 80, 300. — [2] Bull. soc. chim. [3] 21, 472—475.

falsch. Dagegen zerfällt das Kaliumcarbonylferrocyanid beim Erhitzen auf 130 bis 135° bei Gegenwart von Wasser ohne Zuführung von Kohlenoxyd nach der Gleichung: $4 K_3 Fe(CN)_5 CO + 4 H_2O = 3 K_4 Fe(CN)_6 + 4 CO + Fe(HCO_2)_2 + 2 NH_3$. Bei Gegenwart von überschüssigem Kohlenoxyd findet die obige Reaktion aber nicht statt. Dagegen ist dann das Kaliumferrocyanid bei 130 bis 135° nicht beständig, eine CNK-Gruppe wird hydrolysiert und durch Kohlenoxyd ersetzt. *Fl.*

J. A. Müller. Über die Trennung der Ferrocyanide von Carbonylferrocyaniden und über die Bestimmung dieser Verbindungen[1]). — Kaliumferrocyanid wird durch Bleiacetat oder Nitrat in entsprechend saurer Lösung quantitativ gefällt, das Bleiferrocyanid geht beim Glühen in Eisenoxyd und Bleisulfat (nach entsprechender Behandlung) über, deren Gewicht, multipliziert mit 0,5378, das Gewicht des entsprechenden Kaliumferrocyanids ergibt. Das Kaliumcarbonylferrocyanid wird durch Blei nicht, wohl aber durch Kupferacetat gefällt. Das Kupfer wird als Schwefelkupfer bestimmt, dessen Gewicht mit 2,7807 zu multiplizieren ist, um das Kaliumcarbonylferrocyanid zu finden. Sind beide Cyanide nebeneinander vorhanden, so reißt das Bleiferrocyanid einen Teil der Carbonylverbindung mit sich. Deshalb muß die überstehende Flüssigkeit gut abgehebert und mit Kupferacetat in oben beschriebener Weise die Carbonylverbindung bestimmt werden. Der Niederschlag aber wird in reiner Natronlauge gelöst, durch Essigsäure gefällt und so durch wiederholte Behandlung bei sorgfältigem Absitzenlassen von der mitgerissenen Carbonylverbindung befreit, welche in der abgeheberten Flüssigkeit immer wieder durch Kupferacetat bestimmt wird. *Fl.*

Ed. Donath und B. M. Margosches. Über eine Methode zur Bestimmung der Ferrocyanverbindungen in gebrauchten Gasreinigungsmassen[2]). — Die Methode, die den Vorzug größerer Schnelligkeit hat, beruht auf der Eigenschaft aller Eisencyanverbindungen, in alkalischer Lösung durch Oxydationsmittel in Ferrihydroxyd überführbar zu sein. So scheidet sich bei anhaltendem Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit bromierter Natronlauge ein ziegelroter Niederschlag von später zu beschreibender Zusammensetzung ab, aus dem man auf gewöhnliche Weise das Eisen bestimmen kann. Das Gewicht des Eisens, multipliziert mit 6,5833, ist gleich wasserfreies Ferrocyankalium. Die gebrauchte

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 475—477. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 345—347.

Gasmasse wird nun nach C. Moldenhauer und W. Leybold vorbereitet. Zu 50 g gut durchmischter gepulverter Gasreinigungsmasse werden 100 bis 150 ccm 15 proz. Kalilauge gegossen. Die Mischung befindet sich in einem Literkolben, der nach Erwärmen im Sandbade und häufigem Umschwenken auf 1030 ccm aufgefüllt wird (der Rückstand der 50 g nimmt im Mittel 30 ccm ein). Nun wird nach gründlichem Schütteln filtriert und in einem aliquoten Teil nach oben genannter Methode das Ferrocyankalium bestimmt. *Fl.*

R. Riechelmann. Die Bestimmung des Ferrocyans in gebrauchten Gasreinigungsmassen [1]). — Gegen die Methode von Donath und Margosches (s. vorstehendes Referat) führt Verfasser an, worauf schon Knublauch aufmerksam gemacht habe, daß nämlich in der Gasreinigungsmasse Eisen neben Eisencyan noch in anderen organischen Verbindungen vorkommt, wo es auch die gewöhnlichen Eisenreaktionen nicht zeigt. Dieses Eisen geht nun auch in die alkalische Lösung über und wird nach Oxydation des organischen Restes mit bestimmt. In der Tat werden nach Donath und Margosches einmal 17 Proz. Ferrocyan gefunden, wo nach Knublauch nur 12,3 Proz. vorhanden waren. *Fl.*

W. Fresenius und L. Grünhut. Verhalten des Berlinerblaus zu Lösungsmitteln bei Gegenwart von Fett [2]). — Verfasser haben ein blaues Durchschreibpapier untersucht und gefunden, daß Petroläther dem Papier keinen Farbstoff entzieht, während Äther und Chloroform hierbei gebläut wurden. Als sie hierauf Berlinerblau mit Öl bezw. Ölsäure verrieben, konnten sie ein gleiches Verhalten wahrnehmen. Bei älterem Papier, das in dieser Weise gefärbt war, hatte die Löslichkeit des Farbstoffes wesentlich abgenommen und dürfte der Einfluß der Luft auf das Fett hierbei wohl eine wesentliche Rolle spielen. *Tr.*

Silicium. Titan.

Frederick S. Hyde. Darstellung von graphitischem Silicium [3]). — Zur Darstellung von graphitischem Silicium reduziert der Verfasser zuerst Sand durch Erhitzen mit Magnesiumpulver im Reagenzglase (12 g SiO_2, 3 g Mg); sodann wird das Reaktionsprodukt mit Kryolith gemischt und mit Aluminium zusammen-

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 5, 188—190, nach Chem. Centr. 70, II, 144. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 31—33. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 663—665.

geschmolzen. Der entstehende Regulus wird mit Salzsäure behandelt, wobei das kristallisierte Silicium zurückbleibt. Die Anwendung von Zink für Aluminium ist aus verschiedenen Gründen unzweckmäßig. *Kpl.*

H. Bornträger. Über die Analyse des Siliciums[1]. — Das fein gefeilte, metallische Silicium wird in gelinde erwärmte 10 proz. Kalilauge in einer Silberschale eingetragen, es löst sich unter Wasserstoffentwickelung. Als Rückstand verbleibt Tonerde, Eisenoxyd und Ferrosilicium. Diese filtriert man ab, löst die ersteren mit Salzsäure vom Filter und bestimmt Fe_2O_3 und Al_2O_3. Aus der Differenz erhält man das Siliciummetall. Die Analyse eines Siliciumblockes ergab: Si = 98,53 Proz., Fe = 1,04 Proz., Al = 0,43 Proz. *Kpl.*

Émile Vigouroux. Einwirkung von Chlor auf eine Mischung von Silicium, Kieselsäure und Aluminiumoxyd[2]. — Verfasser hat zur Darstellung von $SiCl_4$ entweder gewisse Siliciumverbindungen (Kupfersilicid) mit Chlor behandelt oder Chlor auf ein Gemisch von Si, SiO_2 und Al_2O_3 einwirken lassen. Das unter Luftabschluß erkaltete Reaktionsgemisch von Aluminium auf SiO_2 wird erst mit Salzsäure, dann mit Königswasser behandelt und das hellbraune Pulver, das nach dem Waschen und Trocknen zurückbleibt, bei Rotglut mit Chlor behandelt. HCl liefert schon vor Rotglut gleichfalls $SiCl_4$, doch entsteht dann nebenbei $SiHCl_3$. Die erstgenannte Methode, bei der ein Metallsilicid mit Chlor behandelt wurde, lieferte kein ganz reines $SiCl_4$. Die Menge des freien Siliciums, welche sich bei der Einwirkung von Aluminium auf Kieselsäure bildet und die in dem Gemisch nach der Säurebehandlung enthalten ist, hängt von dem Verhältnis des SiO_2 zu Al und von den Bedingungen, unter denen man das Reaktionsprodukt erkalten läßt, ab. *Tr.*

F. A. Hoppen. Verfahren zur Gewinnung gereinigter Kieselsäure und Kieselflußsäure aus den bei der Reinigung von Graphit mittels wässeriger Flußsäure entstehenden Laugen. [D. R.-P. Nr. 105734][3]. — Bei der Reinigung von Graphit durch Behandlung mit wässeriger Flußsäure resultiert ein Gemisch von löslichen Fluorverbindungen, aus dem durch einfache Destillation einerseits Kieselsäure und andererseits Kieselflußsäure nahezu chemisch rein gewonnen werden können. Den bei der Destillation verbleibenden schwer oder nicht flüchtigen Rückstand kann man

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 351—352. — [2]) Compt. rend. 129, 334—335. — [3]) Patentbl. 20, 898.

zur Herstellung von Flußsäure (auch schwefelsaurer Tonerde), Tonerdefluorid oder Kryolith verwenden. *Op.*

L. Gattermann und E. Ellery. Über Silicomesoxalsäure[1]). — Bei der Einwirkung von Chlor auf das aus Sand und Magnesium erhaltene *rohe Silicium* entsteht neben viel $SiCl_4$ und Si_2Cl_6 auch etwas *Siliciumoctochlorid*, Si_3Cl_8. Es hat sich nun gezeigt, daß man die Reduktion der Kieselsäure durch Magnesium auch in größeren Quantitäten im hessischen Tiegel auf dem Gebläse ausführen kann, und daß bei magnesiumreichen Gemischen die Bildung der höheren Chloride begünstigt wird, so daß die letzteren wahrscheinlich ihre Entstehung dem *Magnesiumsilicium* verdanken. — Läßt man das bei 210° siedende Octochlorid in einer mit Eis gekühlten Platinschale an der Luft stehen, so geht es unter Entweichen von Chlorwasserstoff durch die Lüftfeuchtigkeit in *Silicomesoxalsäure* über. Nach vorsichtigem Auswaschen und Trocknen zeigt diese die Zusammensetzung $\left(\begin{matrix} \mathrm{SiOOH} \\ \vdots \\ \mathrm{Si}<^{\mathrm{OH}}_{\mathrm{OH}} \\ \vdots \\ \mathrm{SiOOH} \end{matrix}\right)_x$. Silicomesoxalsäure ist farblos, in Wasser unlöslich und sehr leicht zersetzlich; sie wirkt stark reduzierend. *Kpl.*

Arnold Nabl. Über färbende Bestandteile des Amethysten, Citrins und gebrannten Amethysten[2]). — Amethyst und Citrin finden sich häufig an demselben Stücke; es erschien deswegen möglich, daß der Citrin identisch sei mit dem durch Erhitzen gelb gewordenen Amethysten. Da eine direkte Analyse beider Stoffe wegen der geringen Menge der färbenden Bestandteile aussichtslos schien, so wurden die *Absorptionsspektra* verglichen. Im *Absorptionsspektrum des Citrins* nimmt die Absorption mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes zu; das Spektrum ist dem Eisenoxydspektrum sehr ähnlich. — Beim Amethysten beginnt die Absorption an der Grenze zwischen Gelb und Grün, erreicht ihr Maximum im Grün, besitzt ein Minimum im Indigo und steigt im Violett wieder an. Eine ähnliche Absorptionskurve zeigt das Eisensesquirhodanid; es gelang aber nicht, einen Bergkristall mit Rhodaneisen so zu imprägnieren, daß das Spektrum gemessen werden konnte. Beim vorsichtigen Glühen der gemessenen Amethystplatte im Kohlepulver wurde ihre Färbung gelb und das nunmehr gemessene Absorptionsspektrum näherte sich sehr dem des Citrins; dem spektralanalytischen Befunde nach wäre der letztere mit dem gebrannten Amethysten iden-

---

[1]) Ber. 32, 1114—1116. — [2]) Monatsh. Chem. 20, 272—281.

tisch. — Um mit größerer Sicherheit als durch Ähnlichkeit der Absorptionsspektren die Wahrscheinlichkeit der Färbung des Amethysten durch Rhodaneisen nachzuweisen, bestimmte der Verfasser den Schwefelgehalt verschiedener Sorten. Er fand 0,52 Proz., während der Kohlenstoffgehalt (0,0027 Proz.) nur 0,0072 Proz. S im Rhodan fordern würde. Für die Färbung des Amethysten durch Rhodaneisen spricht auch die Tatsache, daß der Amethyst sich beim Erhitzen — unter Wasserabgabe ebenso wie Rhodaneisen — gelb färbt und an der Luft, wie letzteres, wieder seine Farbe erhält. Auch die Entstehung des Amethysten aus wässerigen Lösungen ist mit der Rhodaneisenhypothese im Einklange. *Kpl.*

G. Spezia. Beiträge zur chemischen Geologie. Versuche über Quarz[1]). — Für die Löslichkeit des Quarzes in Wasser ist nur die Temperatur, nicht jedoch der Druck maßgebend. Die in Lösung gegangene Kieselsäure wird beim langsamen Verdampfen stets als Opal wieder erhalten. Zur Quarzbildung ist eine alkalische Beimischung erforderlich. Quarzkristalle werden besonders stark auf den Rhomboëderflächen angegriffen; doch fällt mit dem Maximum der Korrosion auch das Maximum des Wachstums zusammen. Aus dem leichteren Wachsen der Kristalle in der Richtung der Vertikalachse erklärt sich die gewöhnliche säulenförmige Gestalt des Quarzes und die geringere Neigung zur Änderung der Kristallform im Laufe des Wachstums. *Kpl.*

G. Spezia. Beiträge zur chemischen Geologie. Versuche über Quarz und Opal[2]). — Um das früher festgestellte raschere Wachstum der Quarzkristalle in der Richtung der Vertikalachse nochmals zu bestätigen, wurden in einen Quarzkristall nach verschiedenen Richtungen gleichweite Schnitte angebracht und das Ansetzen neuer Substanz beobachtet. Die Einschnitte parallel der Achse waren fast gar nicht, die senkrechten dagegen fast ganz ausgefüllt. *Kpl.*

P. Didier. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Silikate[3]). — Beim Überleiten von Schwefelwasserstoff über fein gepulverte Silikate bei 1400° wird ein Teil der basischen Bestandteile in Sulfide verwandelt. Zur Untersuchung kamen *Peridot*, *Cerit*, *Jeffersonit*, *Asbest*, *Lepidomelan*. Bei dieser Reaktion tritt eine kleine Menge von Schwefelsäure auf, auch scheint eine geringe Reduktion von Kieselsäure stattzufinden. *Kpl.*

---

[1]) Atti d. Accad. reale d. sc. di Torino 38, 16. Jan. 1898; Ref. N. Jahrb. f. Min. 1899, I, 92. — [2]) Atti d. Accad. reale d. sc. di Torino 38, 19. Juni 1898; Ref. N. Jahrb. f. Min. 1899, I, 93. — [3]) Compt. rend. 128, 1286—1288.

George Steiger. Die Wasserlöslichkeit gewisser natürlicher Silikate [1]). — Verfasser hat die Versuche von F. W. Clarke [2]) fortgesetzt und teilt die erhaltenen Resultate in einer Tabelle mit. *Op.*

A. C. Langmuir. Drowns Methode zur Bestimmung von Kieselsäure [3]). — Die von Auchy [4]) beschriebene Modifikation der Kieselsäurebestimmungsmethode von Drown wird im Laboratorium von Ricketts und Banks so ausgeführt, daß das Abdampfen der Schwefelsäure in einem am Lederstreifen gehaltenen Becherglase über freier Flamme erfolgt. *Kpl.*

P. Jannasch und H. Weber. Über die Aufschließung der Silikate durch Borsäureanhydrid [5]). — Nach dem früher von Jannasch und Heidenreich beschriebenen Verfahren war es nicht möglich, den *Disthen (Andalusit)* mit Borsäure völlig aufzuschließen. Dies gelang jedoch beim Schmelzen des Minerals im *Leuchtgas-Sauerstoffgebläse.* Die glasklare Schmelze wird in der Wärme mit Salzsäure-Methylester behandelt, wobei sich allmählich alle Borsäure verflüchtigt. — In ähnlicher Weise läßt sich der sehr widerstandsfähige *Topas* bei sehr hoher Temperatur aufschließen. Es geht hierbei keine Kieselsäure verloren, da alles Fluor des Topases als Borfluorid entweicht. Es gelang deswegen auch, in einem *Flußspat* direkt die vorhandene Kieselsäure zu bestimmen. *Kpl.*

Charles Baskerville. Über die allgemeine Verbreitung des Titans [6]). — Im Mineral- und im Pflanzenreiche ist das Titan überaus weit verbreitet; dagegen finden sich in der Literatur keine Angaben über das Vorkommen dieses Elementes im Tierreiche. Der Verfasser hat deswegen einige tierische Stoffe auf Titan geprüft und gefunden: in Rindsknochen 0,0195 Proz. TiO_2, in Rindfleisch 0,013 Proz., in Menschenknochen eine Spur und in Menschenfleisch 0,0325 Proz. — Ähnliche Angaben wurden von Howe und Wait gemacht. — Die universelle Verbreitung des Titans ist demnach nachgewiesen. *Kpl.*

E. Polidori. Über das Hydrat des Titantrichlorids [7]). — Bei der kathodischen Reduktion einer salzsauren Lösung von Titantetrachlorid erhält man eine intensiv violette Flüssigkeit, aus der in einer Kältemischung beim Einleiten von Salzsäure ein

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 437—439. — [2]) JB. f. 1898, S. 520. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 215. — [4]) JB. f. 1898, S. 678; Amer. Chem. Soc. J. 20, 547. — [5]) Ber. 32, 1670—1675. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1099—1101. — [7]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 306—307.

violetter kristallinischer Niederschlag, das *Titantrichloridhexahydrat*, $TiCl_3 . 6 H_2O$, auskristallisiert. Das Salz ist sehr leicht wasserlöslich und oxydiert sich an feuchter Luft schnell. Die Lösungen wirken stark reduzierend. Die analysierte Verbindung ist ein Analogon der Trichloridhexahydrate von Chrom und Vanadin. *Kpl.*

Blondel. Über einige Verbindungen der Titansäure mit Schwefelsäure [1]). — Beim Erhitzen einer Lösung von Titansäure in konzentrierter Schwefelsäure im geschlossenen Gefäß auf 120° erhält man Kristalle der Zusammensetzung $2 TiO_2 . 3 SO_3 . 3 H_2O$; diese wandeln sich beim weiteren Erhitzen in der Lösung auf 225° in rhomboëdrische Kristalle der Zusammensetzung $TiO_2 . SO_3$ um, die durch Wasser langsam zersetzt werden. — Verdünnt man eine Lösung von Titansäure in konzentrierter Schwefelsäure mit dem gleichen Gewicht Wasser, so erhält man oberhalb 100° lange, wasserlösliche Nadeln von $TiO_2 . SO_3 . 2 H_2O$; verdünnt man stärker so scheiden sich je nach der Temperatur verschiedene basische Salze ab. — Aus stark verdünnten, schwefelsauren Titansäurelösungen bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur die Verbindung $5 TiO_2 . SO_3 . 5 H_2O$; bei 100° entsteht jedoch Titansäure. — Aus einer verdünnten schwefelsauren Titansäurelösung konnten nach Zusatz von wenig Ammoniak Kristalle des kubischen Systems (tetraëdrische Hemiedrie) der Zusammensetzung $2 TiO_2 . 2 SO_3 . NH_4O . 3 H_2O$ erhalten werden. Sie werden durch Wasser langsam zersetzt. *Kpl.*

Joseph Barnes. Die Anwendung von Titanverbindungen als Beizen und Pigmentfarben [2]). — Um eine geeignete Titanbeize für Wolle zu erhalten, muß das Eisen völlig entfernt werden. Dies bereitet meist Schwierigkeiten; es gelingt, wenn man frisch gefälltes — eisenhaltiges — Titanhydroxyd in Weinsäure löst, die Lösung ammoniakalisch macht und das Eisen durch Zusatz von Ammonsulfid fällt; die filtrierte Lösung wird zur Vertreibung des Ammoniaks erwärmt. — Der Vorteil der Titanbeizen gegenüber den Aluminium- und Chrombeizen besteht darin, daß gewisse Farbstoffe besondere Dauerhaftigkeit darauf erlangen. *Titantannat* ist ein ausgezeichnetes Fixierungsmittel für basische Farbstoffe; es übertrifft bisweilen das Antimon. Da Titantannat weniger säureempfindlich ist als das Eisensalz, so kann man aus *eisenhaltigem*, saurem Titanoxalat auf tanniertem Garn ein *eisenfreies* Titantannat erzeugen. — Bei Abwesenheit von Sulfaten und Chloriden gibt eine Tanninlösung in saurem Titanoxalat

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 262—264. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 15—16.

keinen Niederschlag, sondern nur eine tiefbraune Färbung, auf Kochsalzzusatz fällt Titantannat aus. Hierauf kann man ein Verfahren zur Baumwollfärbung basieren: Eine Lösung von reinem Titantannat in warmer Oxalsäure dient als Farbbad; die Fixierung des Titantannates auf der Faser erfolgt durch Eintauchen in Chlornatriumlösung. — Da Titantannat sehr lichtbeständig ist, so kann es auch als gelbe Wasserfarbe verwendet werden. *Kpl.*

Zinn. Germanium.

Ernst Cohen und C. van Eijk. Physikalisch-chemische Studien am Zinn[1]). — In der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts wurde von zahlreichen Forschern die Beobachtung gemacht, daß Zinn besonders unter dem Einfluß von Erschütterungen und starker Kälte eine Strukturänderung erleidet, indem es zu einem *grauen* Pulver zerfällt, dessen spezifisches Gewicht erheblich niedriger als das des gewöhnlichen (weißen) Zinns ist. Die Meinungen über die Ursachen dieser Strukturänderung waren sehr geteilt und vielfach einander widersprechend; deswegen haben die Verfasser sich der Aufgabe unterzogen, durch systematische physikalisch-chemische Versuche die beobachteten merkwürdigen Erscheinungen aufzuklären. — Durch längeres Abkühlen von weißem Zinnpulver — auch in Berührung mit grauem Zinn — auf —83° konnte zunächst keine Umwandlung in das letztere erzielt werden. Als dann jedoch die Potentialdifferenz des *Umwandlungselementes*:

Elektrode aus grauem Zinn	10 proz. Zinksalzlösung	Elektrode aus weißem Zinn

bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde, zeigte sich, daß die E. K. bei 20° Null wurde. Diese Temperatur würde also den Umwandlungspunkt des grauen Zinns in weißes Zinn darstellen. Aus diesen Versuchen mit dem Umwandlungselement ließ sich folgern, daß die erwähnte Umwandlung durch Pinksalzlösung sehr beschleunigt wird; entsprechende Versuche zeigten nun, daß auch die umgekehrte Reaktion in Gegenwart von Pinksalzlösung relativ schnell verläuft, so daß bei —15° in 24 Stunden eine Quantität weißes Zinn in graues verwandelt werden konnte. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, den Umwandlungspunkt auch dilato-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 601—622.

metrisch festzustellen. Die Beschickung des Dilatometers bestand aus einem Gemisch von grauem und weißem Zinn und Pinksalzlösung. Auch hier ergab sich der Umwandlungspunkt — übereinstimmend mit der elektrischen Mischung — zu + 20°. Demnach ist zu schließen, „daß unsere ganze Zinnwelt sich stets, mit Ausnahme eines einzelnen warmen Tages, in metastabilem Zustande befindet". Eine Bestimmung der *Umwandlungsgeschwindigkeit* des weißen in graues Zinn im Dilatometer zeigte, daß diese Größe von + 20° bis zu einem Maximum bei etwa — 48° ansteigt und sodann wieder stark abnimmt. Die Versuche zur Darstellung des grauen Zinns in größerem Maßstabe wurden bei — 4° bis — 7° ausgeführt. Es ergab sich, daß das weiße Zinn in Blockform sich langsamer umwandelt als Zinnfeilicht, und daß bei beiden Formen die Umwandlung durch Pinksalzlösung und Zusatz von grauem Zinn (Impfen) beschleunigt wird. In etwa acht Tagen konnten etwa 500 g Zinnfeilicht bei — 5° in graues Zinn verwandelt werden. Die einmal durch „Ansteckung" mit grauem Zinn eingeleitete Umwandlung des weißen Zinns schreitet auch bei gewöhnlicher Temperatur (unterhalb 20°) fort. — Es ist überaus reizvoll, die von den Verfassern sehr eingehend dargestellten älteren Beobachtungen über das graue Zinn im Lichte der neu festgestellten Tatsachen zu betrachten, da unter dem neuen Gesichtspunkte fast alle scheinbaren Widersprüche ihre Aufklärung finden. *Kpl.*

J. P. Longstaff. Ammoniummolybdat als empfindliches Reagens auf Stannochlorid [1]. — Eine salzsaure Ammoniummolybdatlösung wird bekanntlich durch Stannochlorid blau gefärbt, man kann sie also zum Nachweise des letzteren benutzen. Die Reaktion ist sehr empfindlich; nur muß man Vorsorge treffen, daß die Stannochloridlösung sich nicht vor der Prüfung oxydiert hat. Antimonchlorid und Arsentrichlorid geben die Reaktion nicht, so daß das Zinn in deren Gegenwart aufgefunden werden kann. *Kpl.*

G. Bornemann. Qualitative Trennung des Antimons von Zinn [2]. — Wenn man eine alkalische, mit Natriumphosphat versetzte Antimontrichloridlösung mit Salpetersäure in der Hitze ansäuert, so erhält man keinen Niederschlag, während man bei einer in der gleichen Weise behandelten Zinntetrachloridlösung eine nahezu vollständige Fällung des Zinns als Phosphat erzielen kann. Arbeitet man in der angegebenen Weise mit einem Gemisch von Antimon und Zinn, so fällt ein antimonhaltiges Zinn-

---

[1] Chem. News 80, 282—283. — [2] Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 635.

phosphat aus, während das Filtrat zinnfrei ist. — Zum qualitativen Nachweis des Zinns neben Antimon muß das erstere als Tetrachlorid vorhanden sein. Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit Natronlauge versetzt, bis eine klare Lösung entsteht, dann wird Phosphat hinzugefügt und angesäuert. — Das in der beschriebenen Weise erhaltene Zinnphosphat hat keine konstante Zusammensetzung. *Kpl.*

A. Fraenkel. Untersuchung zinn- und antimonhaltiger Legierungen[1]). — Wenn neben Zinn und Antimon in einer Legierung auch noch Blei, Kupfer und Phosphor vorhanden sind, so kann folgender Analysengang empfohlen werden. Die Probe wird in der üblichen Weise mit Salpetersäure behandelt und der verbleibende Rückstand (Oxyde von Sn, Sb, Pb und Cu bezw. Zinnphosphat) mit Natriumhydroxyd im Silbertiegel geschmolzen. Man laugt mit Wasser aus, setzt $^1/_3$ Vol. Alkohol hinzu und filtriert nach 24 Stunden. Im Filtrat befindet sich dann Blei, Zinn und Phosphorsäure, während das Kupfer nebst antimonsaurem Natrium zurückbleiben. — Aus der alkalischen Lösung fällt man Blei durch Schwefelwasserstoff, sodann das Zinnsulfid durch Ansäuern und schließlich bestimmt man darin die Phosphorsäure. Der Rückstand wird in Salzsäure und Weinsäure gelöst, Sb und Cu durch Schwefelwasserstoff gefällt und durch Ammonsulfid getrennt. — Die Analyse der ersten salpetersauren Lösung wird in der üblichen Weise ausgeführt. *Kpl.*

W. Dittenberger und R. Dietz. Über das elektrolytische Verhalten des Platin- und Zinnchlorids[2]). — Löst man $PtCl_4$ in Wasser, so bildet sich die Säure H_2PtCl_4O [Kohlrausch[3]), Hittorf und Salkowski[4]), Miolati[5])], löst man es in Salzsäure, so entsteht die Säure H_2PtCl_6. Verfasser fanden, daß die Überführungszahlen beider Säuren nahe gleich sind. Die Leitfähigkeit der Platinchloridlösung ändert sich durch Belichtung stark, nicht aber die Überführungszahl, woraus zu schließen ist, daß das Platinchlorid nicht in Salzsäure und ein chlorärmeres Salz zerfällt, sondern daß die Annahme Wagners über den Zerfall: $2H_2PtCl_4O = H_2PtCl_6 + PtCl_2O + H_2O$ wahrscheinlich richtig ist. $SnCl_4$ hat eine sehr kleine Anionenüberführungszahl; unter der Annahme, daß es in $Sn^{····}$ und $4Cl'$ zerfallen ist, würde die

---

[1]) Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] 8, 334—336; Ref. Chem. Centr. 70, I, 232. — [2]) Ann. Phys. 68, 853—859. — [3]) Daselbst 63, 423; JB. f. 1897, S. 1013. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 546—555. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 445—465; siehe diesen JB. unter Platin.

Überführungszahl darauf schließen lassen, daß die Ionenbeweglichkeit des Zinns bei größeren Konzentrationen 140-, bei kleineren etwa 10 mal so groß ist als die des Chlors. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß der Zerfall in anderer Weise erfolgt. *H. D.*

C. Lenormand. Über ein Chlorojodid des Zinns[1]. — Das früher beschriebene *Stannochlorojodid*, $SnCl_2J_2$, zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck im Sinne der folgenden Gleichung: $5\,SnCl_2J_2 = SnCl_4 + SnCl_3J + SnCl_2J_2 + SnClJ_3 + SnJ_4$. Bei der Destillation im Vakuum dagegen geht Stannichlorid über und Stannijodid bleibt zurück. — Jod wirkt in der Kälte auf Zinndibromid nicht ein; im geschlossenen Gefäß bei 100° bildet sich *Zinnbromojodid*, $SnBr_2J_2$. Dieser Stoff kristallisiert in orangeroten, hexagonalen Tafeln, schmilzt bei 50° und hat bei 15° das spez. Gew. 3,631; er siedet unter gewöhnlichem Druck bei 225°. Bei der Destillation zerfällt er im Sinne der Gleichung: $3\,SnBr_2J_2 = SnBr_3J + SnB_2J_2 + SnBrJ_3$. *Kpl.*

C. G. Cook. Einige Halogendoppelverbindungen des Zinns mit aliphatischen Aminen und mit Tetramethylammonium[2]. — Zur Darstellung der Doppelverbindungen von Zinnhalogeniden mit den Halogensalzen aliphatischer Amine wurden die beiden Komponenten in wechselnden Mengen in saurer Lösung vermischt und die Lösung in der Wärme oder im Exsiccator eingedampft. — *1:1-Methylamin-Chlorostannit*, $CH_3.NH_3.SnCl_3$; durchsichtige, prismatische Kristalle. — *2:1-Methylamin-Chlorostannat*, $(CH_3.NH_3)_2SnCl_6$, scheint in zwei Formen zu existieren. — *1:1-Dimethylamin-Chlorostannit*, $(CH_3)_2.NH_2SnCl_3$, nadelförmige Kristalle. — *2:1-Dimethylamin-Chlorostannat*, $[(CH_3)_2NH_2]_2SnCl_6$, bildet vierseitige Tafeln. — *1:1-Trimethylamin-Chlorostannit*, $(CH_3)_3NH.SnCl_3$, bildet dreiseitige Platten, schwer wasserlöslich. — *2:1-Trimethylamin-Chlorostannat*, $[(CH_3)_3NH]_2.SnCl_6$, kristallisiert in Kombination von Würfel und Oktaëder. — *1:1-Tetramethylammonium-Chlorostannit*, $(CH_3)_4N.SnCl_3$, nadelförmige Kristalle. — *2:1-Tetramethylammonium-Chlorostannat*, $[N(CH_3)_4]_2.SnCl_6$, glänzende, reguläre Kristalle, in verdünnter Salzsäure schwer löslich. — *1:1-Äthylamin-Chlorostannit*, $NH_3(C_2H_5).SnCl_3$, weiße Nadeln. — *2:1-Äthylamin-Chlorstannat*, $[(C_2H_5)NH_3]_2SnCl_6$, kristallisiert gut in prismatischen oder pyramidalen Kristallen. — Doppelsalze von *Triäthylaminchlorid* mit *Stannochlorid* wurden nicht erhalten, mit *Stannichlorid* ergaben sich Gemische. — *1:1-Methylamin-Bromostannit*, $CH_3.NH_3SnBr_3$, roter Niederschlag oder dunkelrote,

[1] J. Pharm. Chim. [6] 10, 114—117. — [2] Amer. Chem. J. 22, 435—446.

glänzende Kristalle. — *2:1-Methylamin-Bromostannat*, $[(CH_3.NH_3)]_2SnBr_6$, gelbe, schlecht ausgebildete Kristalle. — *1:1-Dimethylamin-Bromostannit*, $(CH_3)_2NH_2.SnBr_3$, weißer Niederschlag. — *2:1-Dimethylamin-Bromostannat*, $[(CH_3)_2NH_2]_2SnBr_6$, glänzende, hexagonale Prismen. — *2:1-Trimethylamin-Bromostannat*, $[(CH_3)_3NH]_2SnBr_6$, gelbe, durchsichtige Würfel-Oktaëderkombinationen. — *1:1-Äthylamin-Bromostannit*, $C_2H_5.NH_3.SnBr_3$, gelblichweiße Nadeln. — *2:1-Äthylamin-Bromostannat*, $[C_2H_5.NH_3]_2SnBr_6$, hellgelbe, fast durchsichtige, prismatische Kristalle. — *2:1-Triäthylamin-Bromostannat*, $[(C_2H_5)_3NH]_2SnBr_6$, bildet rhombische Platten von gelber Farbe. *Kpl.*

George M. Richardson und Maxwell Adams. Notiz über die Doppelhalogenverbindungen von Zinn mit organischen Basen [1]. — Die Untersuchungen der Verfasser über die Doppelchloride von Zinn mit Anilin und Toluidin sind vorweggenommen durch Slagles Arbeit [2]. Es werden deswegen nur einige Verbindungen beschrieben, die in der letzteren nicht enthalten sind. — Beim Vermischen der Lösungen von Anilinchlorid und Stannochlorid erhält man zuerst: *Dianilin-Chlorostannit*, $(C_6H_5NH_3)_2SnCl_4$; aus der Mutterlauge kristallisiert *Tetraanilin-Chlorostannat*, $(C_6H_5NH_3)_4SnCl_3$, in gut ausgebildeten, beständigen Kristallen. — Beim Arbeiten mit Dimethylanilin konnte nur das *Dimethylanilin-Chlorostannit*, $C_6H_5NH.(CH_3)_2.SnCl_3.{}^1/_2H_2O$, erhalten werden. — Mischt man äquimolekulare Mengen von Anilinbromid und Stannobromid in heißer, wässeriger Lösung, so erhält man beim Stehen kleine, gut ausgebildete Kristalle von *Anilin-Bromostannit*, $C_6H_5NH_3SnBr_3$; Schmelzp. 152°; löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform. — Aus Gemischen von 2 Mol. Anilinbromid und 1 Mol. Stannibromid bilden sich tafelige, strohfarbige Kristalle von *Dianilin-Bromostannat*, $(C_6H_5.NH_3)_2SnBr_6$. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Chloroform. Sublimiert unter Zersetzung bei 250°. — Wendet man auf 1 Mol. Stannibromid 4 Mol. Anilinbromid an, so erhält man lichtgelbe, gut ausgebildete Kristalle von *Tetranilin-Bromostannat*, $(C_6H_5NH_3)_4SnBr_8$, welche in Alkohol löslich sind. Weniger löslich in Äther und Chloroform; schmilzt unter Zersetzung bei 274°. *Kpl.*

Arthur Rosenheim und Max Platsch. Zinnoxalsaure Salze [3]. — Lösungen von saurem Kaliumoxalat lösen in der Wärme ziemlich beträchtliche Mengen colloidaler Zinnsäure auf,

[1]) Amer. Chem. J. 22, 446—449. — [2]) Daselbst 20, 633. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 308—315.

die sie zum Teil bei der Abkühlung wieder absetzen. Nachher scheidet sich aus der Lösung ein aus Wasser unzersetzt umkristallisierbares Kaliumsalz $3 K_2O . 2 SnO_2 . 7 C_2O_3 . 5 H_2O$ ab, dessen Lösungen weder die Zinn- noch die Oxalsäurereaktionen direkt geben, und das deshalb als Salz einer komplexen Säure aufzufassen ist. Die Lösung des Salzes gibt mit Baryumchlorid einen kristallisierten Niederschlag der Formel $2 BaO . SnO_2 . 4 C_2O_3 . 8 H_2O$. Andere Salze der Zinnoxalsäure oder die freie Säure selbst konnten nicht gewonnen werden. *Bdl.*

Clemens Winkler. Zur Entdeckung des Germaniums [1]. — In Nr. 10 der „Vereinsmitteilungen", Beilage zu Nr. 44 der „Österreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen" findet sich in einer redaktionellen Fußnote zu einem Nekrologe Theodor Richters die Bemerkung, daß der letztere der eigentliche Entdecker des *Germaniums* wäre. — Demgegenüber weist Winkler, gestützt auf Erklärungen Weisbachs und Kolbecks, nach, daß nur er (Winkler) an der Entdeckung und Auffindung des Elementes Germanium Teil habe. *Kpl.*

G. T. Prior und L. J. Spencer. Zinnhaltiger Argyrodit aus Bolivia. Die Identität des sogenannten kristallisierten Brongniardits mit Argyrodit-Canfieldit [2]. — Ein zinnführender *Argyrodit* von Aullagas in Bolivia, der in verschiedenen, kristallographisch interessanten Kristalltypen auftritt, weist ein anderes Verhältnis von Zinn und Germanium auf, als der von Penfield beschriebene *Canfieldit*; er ist mit dem von Damour (1854) beschriebenen kristallisierten *Brongniardit* identisch.

	Ag	Ge	Sn	S	Fe	Sb	Summe
Zusammensetzung des Minerals	74,20	4,99	3,36	16,45	0,68	Spur	99,68
Berechnet für $5 (4 Ag_2S . GeS_2) + 2 (4 Ag_2S . SnS_2)$	75,65	4,59	2,89	16,87	—	—	100,00

Das matt eisenschwarze Mineral ist undurchsichtig, hat ebenen Bruch und eine Härte zwischen Gips und Calcit; spezifisches Gewicht bei $18^0 = 6,19$. Beim Erhitzen im Glasrohr sublimiert Schwefel, vor dem Lötrohr Germaniumoxyd. *Kpl.*

[1] Ber. 32, 307—308. — [2] Mineralog. Mag. 12, 5—14, London 1898; Ref. N. Jahrb. f. Min. 1899, II, 12.

Seltene Erden.

Wyrouboff und Verneuil. Über die kondensierten Oxyde der seltenen Erden [1]). — Diese Abhandlung enthält eine eingehendere Beschreibung früher veröffentlichter Untersuchungen [2]). *Cr.*

G. Wyrouboff und A. Verneuil. Über die komplexen Oxyde der seltenen Erden [3]). — In Fortsetzung einer früheren Mitteilung [4]) teilen Verfasser mit, daß calciniertes Cerosocerioxyd, welches sonst in Salpetersäure unlöslich ist, sich darin leicht löst, wenn es mit einer bestimmten Menge Lanthan- oder Didymoxyd gemischt ist. Die Lösung tritt ein, wenn das Cerosocerioxyd beinahe mit dem gleichen Gewicht von einen dieser Oxyden gemischt ist, demnach, wenn das Gemenge ungefähr die Zusammensetzung $Ce_3O_4 . 3MO$ besitzt. Verfasser resümieren die Resultate ihrer Untersuchungen in folgender Weise: 1. Außer dem Ceriumoxyde $CeO . Ce_3O_4$ und dem durch Wasserstoffhyperoxyd erhaltenen Peroxyd existieren noch die Oxyde $Ce_3O_4 . 3CeO$ und $Ce_3O_4 . CeO$; das erste liefert nur nicht kondensierte Verbindungen, das zweite wird nur beständig, wenn CeO durch ein Oxyd der Cerit- oder Yttererden ersetzt worden ist. 2. Cerosocerioxyd bildet mit Lanthan-, Didym- oder Yttriumoxyd komplexe Oxyde von der Zusammensetzung $Ce_3O_4 . MO$, die sich leicht polymerisieren und dabei zwei isomere Oxyde liefern, die beide kondensiert sind. In diesem Zustande bilden sie mit Säuren neutrale oder saure Salze, die den reinen Cersalzen ganz analog sind. Diese Beobachtungen sind für die Trennung von Cerium und den angrenzenden Metallen von wesentlicher Bedeutung. *Cr.*

G. Wyrouboff und A. Verneuil. Über die Konstitution der Oxyde der seltenen Erden [5]). — In den Verbindungen $2MeSO_4 . Me(NO_3)_3 . nH_2O$ und $2MeC_2O_4 . MeCl_3 . 6H_2O$, wo Me = Ce, La, Di oder Y ist, kann die Anwesenheit eines verdreifachten Oxydmoleküls angenommen werden, in welchem eines der drei MeO sich in seinen chemischen Funktionen bedeutend von den anderen unterscheidet. Wenn dem Monoxyd die Formel CeO.CeO.*CeO* beigelegt wird, dann müssen zwei völlig verschiedene Hyperoxyde entstehen, je nachdem die beiden ersten oder das dritte CeO ein Atom Sauerstoff aufnimmt; man erhält so: CeO.O.CeO.O.*CeO* $= Ce_3O_5$ und CeO.CeO.*CeO*.O $= Ce_3O_4$, d. i. Cerosocerioxyd

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 118—143. — [2]) JB. f. 1898, S. 535. — [3]) Compt. rend. 128, 501—503. — [4]) Vergl. JB. f. 1898, S. 535. — [5]) Compt. rend. 128, 1573—1575.

und Cerperoxyd. Verfasser nehmen für die Oxyde Ce_6O_7 und Ce_2O_3 versechsfachte Oxydmoleküle an: $(CeO)_5 . \mathit{CeO} . O$ und $CeO . O . CeO . O . (CeO)_3 . \mathit{CeO} . O$. Diese Ansicht wird in den Thoriumverbindungen bestätigt: $3 ThOC_2O_4 . ThCl_2 . 10 H_2O$ enthält ein vervierfachtes Oxydmolekül $(ThO)_3 \mathit{ThO}$; aus dem letzten Oxyd würden sich beide Hyperoxyde $Th_4O_5 = (ThO)_3 . \mathit{ThO} . O$ und $Th_4O_7 = ThO . O . ThO . O . ThO . O . \mathit{ThO}$ bilden können; bis jetzt ist nur das letztere Oxyd bekannt und im Sulfat $Th_4O_7 . SO_3$ ist SO_3 mit der Gruppe *ThO* verbunden. Verfasser meinen, daß die Eigentümlichkeit vervielfachte Moleküle zu bilden sich nicht allein bei den seltenen Erden, sondern auch bei anderen Oxyden findet und daß sie eine große Anzahl von bisher unerklärten Erscheinungen aufzuklären vermag. *Cr.*

C. v. Scheele. Über einige Methoden zur Reindarstellung der Ceritmetalle [1]). — Darstellung von reinem *Lanthan.* Als Ausgangsmaterial wurden 27 kg Oxyde von seltenen Erden benutzt; zu der Nitratlösung darin wurde die zur Darstellung des Doppelsalzes $R(NO_3)_3 + 2 NH_4NO_3$ berechnete Menge Ammoniumnitrat zugesetzt, worauf nach der Welsbachschen Methode zum Zwecke der Darstellung von Praseodym verfahren wurde, indem doch die Umkristallisierungen in neutraler Lösung vorgenommen wurden. Bereits nach acht Umkristallisationen konnte eine größere Quantität reines Lanthan gewonnen werden und nach vierzehntägiger Fraktionierung konnte die Menge des Lanthandoppelsalzes auf mehrere Kilogramm geschätzt werden. Das Wegschaffen des Cers, welches noch in Spuren vorhanden war, erfolgte am besten durch vollständige Fällung mittels Oxalsäure. — Darstellung von *Praseodym.* Die mit Wasser verdünnte Lösung von Praseodymnitrat wird mit Salpetersäure schwach angesäuert, auf dem Wasserbade erhitzt und mit Oxalsäure gefällt; es gelingt dann die Befreiung des Praseodyms von Lanthan auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Oxalate in Salpetersäure. — Darstellung von *Neodym.* Welsbachs Methode ist zu empfehlen, um den größeren Teil des Lanthans und Praseodyms zu entfernen. Sodann kann man die letzte Spur von Lanthan nebst Samarium durch Cleves Methode ausscheiden. Endlich wird das Praseodym durch Umkristallisation des Sulfats beseitigt. *Cr.*

W. Muthmann und L. Stützel. Eine einfache Methode zur Darstellung der Schwefel-, Chlor- und Bromverbindungen der Ceritmetalle [2]). — Die Sulfide von Cer, Lanthan, Neodym und

[1]) Ber. 32, 409—417. — [2]) Daselbst, S. 3413—3419.

Praseodym lassen sich in reinem Zustande aus den Sulfaten $R_2(SO_4)_3J$ erhalten, wenn man diesen durch Erhitzen entwässert, dann in einer Verbrennungsröhre bis zur Gewichtskonstanz schwach glüht und schließlich bei beginnender Rotglut mit trockenem Schwefelwasserstoff behandelt. Dabei entsteht Cersulfid, Ce_2S_3 als braunschwarzes bis schwarzes, La_2S_3 als rein gelbes, Nd_2S_3 als olivengrünes und Pr_2S_3 als hellschokoladenfarbenes Pulver. Diese Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich haltbar, entzünden sich aber leicht beim Erhitzen; fein verteiltes Cerisulfid, Ce_2S_3, ist pyrophorisch; bei der Verbrennung entsteht eine Mischung von Oxyd und Sulfat. Die Sulfide werden durch siedendes Wasser langsam unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Das spezifische Gewicht der Sulfide ist: La_2S_3 4,9108, Ce_2S_3 5,020, Pr_2S_3 5,042, Nd_2S_3 5,179. Zur Darstellung der *Chloride* und *Bromide* lassen sich die Sulfide bequem anwenden, indem sie sich leicht mit gasförmigem Chlor- oder Bromwasserstoff bei beginnender Rotglut umsetzen; unmittelbar nach der Reduktion der Sulfate in Schwefelwasserstoff kann man diesen durch Kohlenstoffdioxyd verdrängen und dann im Halogenwasserstoffstrome erhitzen. Die Chloride von Lanthan und Cer sind eine weiße, das von Praseodym eine grüne, das von Neodym eine schön rosa gefärbte, kristallinische Masse. Die Chloride sind hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich. *Cerbromid*, $CeBr_3$, bildet ein schneeweißes, kristallinisches, wasserlösliches, sehr hygroskopisches Pulver. *Cr.*

André Job. Über die Peroxydation des in Alkalicarbonaten gelösten Ceriums[1]. — Die Löslichkeit der Cersalze in Kaliumcarbonat variiert bedeutend mit dem Oxydationsgrade. Ammoniumceriumnitrat ist in der Kälte löslich; seine Löslichkeit wird durch vorherigen Zusatz von etwas Wasserstoffhyperoxyd vermehrt. Man führt zu einer konzentrierten Lösung von Kaliumcarbonat nach und nach gleiche Moleküle Wasserstoffhyperoxyd und dann Ammoniumcernitrat; nach dem Umschütteln entsteht eine klare, stark gefärbte Flüssigkeit, die auf 280 g Kaliumcarbonat 40 g Ceriumdioxyd enthalten kann. Die Löslichkeit der Cersalze in Kaliumbicarbonat ist geringer. Eine Lösung, wie die oben erwähnte, läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur lange aufbewahren. Beim Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zieht sie Sauerstoff an, dann wird die Zusammensetzung konstant und entspricht nach einer Woche CeO_3. — Das Cer wird in jeder Oxydations-

[1]) Compt. rend. 128, 178—181.

stufe zur Cerverbindung durch Natriumferrophosphat reduziert; ein Überschuß von diesem Phosphate wird mit der oxydierenden Lösung versetzt und dann mit Permanganat zurücktitriert. — Das in den Alkalicarbonaten gelöste Cerium kann als Ceroxyd, Cerioxyd und Percerioxyd anwesend sein. Die Beständigkeit der gelösten Oxyde hängt von der Natur des gelösten Salzes ab. *Cr.*

André Job. Über ein kristallisiertes Doppelcarbonat des Cerperoxyds [1]). — Durch Verdampfen der oben beschriebenen Lösungen, welche Percerioxyd enthalten, scheidet sich *Kaliumcerperoxyddoppelcarbonat*, $(CO_3)_3 . CeO_3 . 4 K_2CO_3 . 12 H_2O$, in roten, triklinischen Kristallen ab; diese Verbindung löst sich in verdünnter Schwefelsäure unter Kohlensäure- und Sauerstoffentwickelung, indem gleichzeitig Kaliumcerosulfat und Wasserstoffhyperoxyd gebildet werden. — In kaliumcarbonathaltigem Wasser löst sich das Salz mit brauner Farbe; diese Lösung zeigt alle Eigenschaften der Percerisalze. Bei 110° verliert das Salz alles Wasser und wird orangerot; es wird dabei nicht weiter zersetzt, auch nicht bei 200°; erst bei 230° entwickelt sich langsam Sauerstoff, bei 300° Kohlensäure, bei 360° bleibt die Verbindung $CeO_3 . C_2O_3 . 4 K_2CO_3$ zurück. Auch bei der freiwilligen Peroxydation der Cersalze in konzentrierter Kaliumcarbonatlösung durch Schütteln mit Luft und allmähliches Verdünnen mit Wasser bildet sich das oben beschriebene Perceridoppelsalz. *Cr.*

André Job. Volumetrische Bestimmung des Cers [2]). — *Anwendung.* Durch Versetzen einer Cerlösung mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd kann der Punkt genau festgestellt werden, wo die Gelbfärbung verschwindet. Die Untersuchung zeigte, daß 2 Mol. Cerisalz genau in Gegenwart von 1 Mol. H_2O_2 unter Entwickelung von $^1/_2$ Sauerstoffatom für je 1 Mol. Cerisalz reduziert werden. In einer sauren Lösung wird die gesamte Cermenge zuerst durch Bleihyperoxyd und Salpetersäure in Cerisalz verwandelt; das Cerisalz wird dann im Filtrate titriert. Auch wenn Thor, Lanthan und Didym vorhanden sind, läßt sich das Cer sehr genau bestimmen, indem die Salze der genannten Grundstoffe nicht in erwähnter Weise oxydiert werden. Nach der beschriebenen Methode läßt sich das Cer in den rohen Oxalaten des Monazitsandes in wenigen Minuten bestimmen. Verfasser führt weiter an, daß die stark oxydierend wirkenden Cerisalzlösungen in der Analyse angewandt werden können, wenn die Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht erfolgt. Oxalsäure kann in Oxalo-

[1]) Compt. rend. 128, 1098—1099. — [2]) Daselbst, S. 101—102.

chloriden direkt in salpetersaurer Lösung in dieser Weise, trotz der Gegenwart von Salzsäure, bestimmt werden, indem man Cerinitrat auf das Oxalochlorid einwirken läßt und den Rest des Cerisalzes mit Wasserstoffsuperoxyd titriert. *Cr.*

Philip E. Browning. Die titrimetrische Bestimmung des Cers[1]). — In Gemeinschaft mit G. A. Hanford und F. J. Mall hat Verfasser eine Modifikation der Bunsenschen Methode[2]) ausgearbeitet. Reines, chamoisfarbenes Cerdioxyd (0,1 bis 0,2 g) wurde in einem 100 ccm Kolben mit Glasstöpsel gebracht, reines Jodkalium (1 g) und einige Tropfen Wasser hinzugefügt und die Luft darauf durch fünf Minuten langes Durchleiten von Kohlensäure aus dem Kolben verdrängt. Dann wird 10 ccm reine, konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, der Kolben verschlossen und etwa eine Stunde lang vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Cerdioxyd gelöst worden ist. Man verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser auf etwa 400 ccm und titriert das freigemachte Jod mit Natriumthiosulfat ($3\,CeO_2 + 8\,HCl + 2\,KJ = 2\,CeCl_3 + 2\,KCl + 4\,H_2O + J_2$). Bei den Bestimmungen wurde eine Korrektion in Rechnung gebracht, indem in einem blinden Versuche eine 0,04 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung entsprechende freigemachte Menge Jod gefunden war. — Weiter untersuchte Verfasser in Gemeinschaft mit Wm. D. Cutler die *Einwirkung der arsenigen Säure auf Cerdioxyd.* Wegen der Schwerlöslichkeit des *reinen* Cerdioxyds in Säure gelang die Reduktion dieses Oxyds durch arsenige Säure nach der Gleichung $4\,CeO_2 + As_2O_3 = 2\,Ce_2O_3 + As_2O_5$ nicht. In dem rohen, braunen Cerdioxyd, welches in Säuren löslich ist, findet sich ein Dioxyd von Praseodym; dieses verhält sich gegen Reduktionsmittel wie das Cerdioxyd; eine Bestimmung des Cers auf diesem Wege ist daher unmöglich. Es ließ sich überhaupt beweisen, daß die arsenige Säure nicht die vollständige Reduktion von Cerdioxyd zu Cerioxyd, Ce_2O_3, bewirkt. Weiter bestätigte Verfasser im Verein mit Leo A. Lench die von Stolba[3]) gemachten Angaben über die *Bestimmung des Ceroxalates durch Permanganat.* *Cr.*

G. Wyrouboff und A. Verneuil. Über die quantitative Trennung des Cers[4]). — Gestützt auf ihre Arbeiten über die Polymerisation der seltenen Erden und die Fähigkeit dieser Verbindungen, untereinander sehr beständige Verbindungen zu bilden,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 297—307. — [2]) Vergl. Mengel, JB. f. 1898, S. 542. — [3]) JB. f. 1879, S. 1044. — [4]) Compt. rend. 128, 1331—1334.

haben Verfasser eine neue Methode zur quantitativen Trennung des Cers angegeben. Aus den Beleganalysen geht hervor, daß nach dieser Methode eine Genauigkeit von 1 Proz. erreicht wird. *Cr.*

Harry C. Jones. Notiz über das Atomgewicht von Praseodidym und Neodidym[1]). — Die Atomgewichte dieser Elemente sind von Brauner[2]), Verfasser und v. Scheele[3]) voneinander unabhängig bestimmt worden. In der vorliegenden Notiz weist Jones auf die gute Übereinstimmung der gefundenen Werte und auf die Unterschiede zwischen diesen Werten und den von Auer v. Welsbach gefundenen hin. *Cr.*

W. Muthmann und L. Stützel. Beiträge zur Spektralanalyse von Neodym und Praseodym[4]). — Die Frage, ob das Praseodym in weitere Elemente zerlegbar ist, muß nach dem jetzigen Stande der Kenntnisse dahin beantwortet werden, daß die zusammengesetzte Natur sehr wahrscheinlich, indessen noch nicht mit völliger Sicherheit nachgewiesen ist. Jedenfalls aber sind die Komponenten, wenn man von solchen schon sprechen darf, einander in chemischer Hinsicht so außerordentlich ähnlich, daß eine Trennung zu den allerschwierigsten und langwierigsten Aufgaben der anorganischen Chemie gehört. Ist das Praseodym ein Gemisch, so ist es in den zugänglichen Präparaten ein solches von sehr konstanter Zusammensetzung. Was das Neodym anbelangt, so läßt sich bezüglich der Einheitlichkeit desselben noch viel schwieriger etwas Bestimmtes sagen als über das Praseodym; es ist weit schwieriger, das Neodym frei von Beimengungen darzustellen; die Abscheidung nach der Sulfatmethode von Muthmann und Röbig versagte, als man schließlich bei einem noch 2 Proz. Praseodym enthaltenden Präparate anlangte. Die neutrale Neodymchloridlösung zeigt 24 Banden; in einigermaßen konzentrierten Lösungen fließen die 6 Banden in Gelb und Grün in eine einzige zusammen; andererseits verschwinden beim Verdünnen die Banden im Rot. Auch ist die Lichtquelle von großem Einfluß bei den Beobachtungen; am besten ist es, das Sonnenlicht zu verwenden. Verfasser besprechen die *Abhängigkeit der Wellenlängen im Absorptionsspektrum vom säurebildenden Bestandteile der Salze.* Unterschiede in der Lage der Bänder lassen sich stets bei den einzelnen Salzen konstatieren; besonders stark weicht das Spektrum der Salze mit carboxylhaltigen Säuren von dem der Salze mit den anorganischen Säuren ab. Beim Verdünnen

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 339—341. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 544. — [3]) Daselbst, S. 546. — [4]) Ber. 32, 2653—2677.

von Neodymnitratlösungen verschwinden verschiedene Banden im Spektrum nicht gleichzeitig, sondern nacheinander. — Vielleicht sind die beobachteten Farbenänderungen durch Änderungen im Dissoziationszustande bedingt. Weiter berichten Verfasser über *quantitative Bestimmung von Neodym und Praseodym mit Hilfe der Absorptionsspektralanalyse.* Wo gewichts- und maßanalytische Methoden versagen, z. B. wenn im Erdgemisch Praseo- und Neodym neben Cer und Lanthan vorhanden sind, ist es möglich, mit Hilfe der Spektralanalyse die Elemente quantitativ nebeneinander zu bestimmen. Das Prinzip der Versuche war das von Vierordt angegebene. — Die gefundenen Resultate sind zur Konstruktion von Kurvendiagrammen benutzt, aus welchem bei späteren Versuchen die der spektralanalytischen Beobachtung entsprechenden Konzentrationsgrade sich ohne Rechnung ablesen lassen; auch wird durch diese Kurven eine Kontrolle über die Genauigkeit des Verfahrens ermöglicht. Bei jedem Elemente geben nur ganz bestimmte Konzentrationsverhältnisse und nur die Benutzung gewisser Banden seines Spektrums gute Werte. Nach dem spektralanalytischen Verfahren wurden folgende Mineralien analysiert: Orthit, Cerit und Allanit, und in den untersuchten Mineralien war das Verhältnis Neodym : Praseodym fast konstant = 2 : 1. *Cr.*

P. Melikoff und L. Pissarjewsky. Das Lanthanhyperoxyd[1]. — Reines Lanthanoxyd, aus dem käuflichen Oxyd erhalten, wurde in das Nitrat verwandelt; dieses wurde in Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd durch Ätzkali gefällt. Dabei entstand ein weißer, gelatinöser Niederschlag von Lanthanhyperoxyd; dieser Niederschlag wurde nach Absaugen mit einer schwachen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd bis zur Entfernung des Ätzkalis, sodann mit Wasser zur Entfernung des mechanisch beibehaltenen Wasserstoffhyperoxyds durchgewaschen und auf einer porösen Tonplatte getrocknet. Aus der Analyse kann man sehen, daß die Zusammensetzung des Lanthanhyperoxyds durch die Formel $La_2O_5 + n H_2O$ oder $HLaO_3 + n H_2O$ ausgdrückt werden kann. Das Lanthanhyperoxyd ist eine gelatinöse Substanz, welche sehr an Aluminiumhydroxyd erinnert. Bei der Einwirkung von schwacher Schwefelsäure zersetzt es sich unter Wasserstoffhyperoxydbildung. Beim Verweilen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk verliert es allmählich Wasser und zersetzt sich teilweise unter Sauerstoffverlust, doch verträgt es langsames Erwärmen auf 200°, ohne vollständig zersetzt zu werden. *Cr.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 21, 70—72.

W. Crookes. Photographische Untersuchungen phosphorescierender Spektra und über Victorium, ein neues das Yttrium begleitendes Element[1]). — Das vom Verfasser früher als *Monium* bezeichnete Element nennt er jetzt zur Erinnerung an das Regierungsjubiläum der englischen Königin *Victorium*. Aus dem Yttrium hat Verfasser nach zwanzigjährigem Arbeiten vermittelst Fraktionieren einen Körper isoliert, dessen Spektrum verschiedene Liniengruppen des Yttriumspektrums fehlen. Die Untersuchungsmethode wurde während der letzten Jahre besonders durch die Photographie der ultravioletten Teile des Spektrums vervollkommnet. Aus der rohen Yttererde des Samarskits, Gadolinits, Cerits und ähnlicher Mineralien wurde in umständlicher Weise Victorium als eine blaßbraune, in Säuren leicht lösliche Erde erhalten, die weniger basisch als Yttererde, aber basischer als die Erden der Terbiumgruppe war. Victorium weicht in chemischer Hinsicht bedeutend von Yttrium ab. Das Victoriumoxalat fällt aus heißer, salpetersaurer Lösung vor dem Yttrium- und nach dem Terbiumoxalat. Wird für Victoriumoxyd die Formel Vc_2O_3 angenommen, dann ist das Atomgewicht Vc etwa 117. Das Spektrum des Victoriums ist durch ein Paar starker Linien 3120 und 3117 ausgezeichnet. *Cr.*

Metalle.

Alkalimetalle.

Guido Wolfram. Verfahren zur Gewinnung der Alkalimetalle, sowie ihrer Oxyde und Cyanide. [D. R.-P. Nr. 101374][2]). — Beim Einbringen eines Carbids in geschmolzenes Alkalihydrat findet eine Zersetzung statt, deren Ergebnisse Kohlenoxyd, Wasserstoffgas und der Dampf des Alkalimetalles sind. Bei der Ausführung dieser Reaktion erhält man demgemäß gleichzeitig in dem Reaktionsgefäß geschmolzene Alkalihydrate und dampfförmige Leichtmetalle. Hieran lassen sich verschiedene weitere Reaktionen mit gewerblich erheblichen Erfolgen anschließen. Zunächst kann man die Dämpfe des Kaliums oder Natriums wegführen und aus ihnen die Metalle erhalten. Kondensiert man die Dämpfe und läßt das Metall in das Gefäß zurücktropfen, so entstehen die

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 65, 237. — [2]) Patentbl. 20, 213.

wasserfreien Oxyde. Leitet man durch diese Luft oder reinen Sauerstoff durch, so entstehen die Superoxyde. Leitet man in das Gefäß Stickstoff oder Stickstoffträger, so bilden sich Cyanide. Dies geschieht z. B. beim Einleiten von reinem Stickstoff, von trockenem Ammoniakgas oder von Luft, deren Sauerstoff zu Kohlenoxyd oxydiert ist. Das letztere ist notwendig, um sowohl eine schädliche Einwirkung des freien Sauerstoffs auf die Reaktion zu verhindern, während andererseits die vollständige Oxydation zu Kohlensäure eine schädliche Reduktion hervorbringen würde. — Um vollständig wasserfreie Oxyde zu erhalten, ist es notwendig, die Schmelze etwas über den Schmelzpunkt bis zur Rotglühhitze zu erwärmen. Die Reaktion geht auch leichter mit Alkalicarbiden als mit Calciumcarbid vor sich. *Op.*

N. Kurnakow. Die Verbindungen der Metalle untereinander. — Behandelt Verbindungen der Alkalimetalle mit Quecksilber, Cadmium, Antimon und Wismut; vergl. diesen JB., S. 289 und unter Quecksilber. *Bdl.*

Solvay u. Cie. Elektrolyse von Chloralkalien mittels Quecksilberkathode. [D. R.-P. Nr. 100560] [1]). — Um bei der Elektrolyse von Chloralkalien unter Anwendung von Quecksilber als Kathode die Rückbildung von Chloralkali aus dem an der Anode frei gewordenen und im Elektrolyten in Lösung gegangenen Chlor und dem an der Kathode entstandenen Alkalimetall zu vermeiden und dadurch eine volle Nutzleistung des Stromes zu erreichen, wird am Quecksilber eine chlorfreie Schicht Salzlösung von hoher Dichte, an der Anode dagegen eine mit Chlor gesättigte Schicht von schwacher Dichte unterhalten. Das rationellste Mittel hierzu besteht darin, daß man die Flüssigkeit beider Schichten kontinuierlich, jedoch je für sich an einem Ende des Apparates abfließen, sich wieder mit Salz anreichern und danach am anderen Ende wieder in diesen eintreten läßt. Die Speisung der betreffenden Schicht wird dabei so geregelt, daß der geeignete Dichtigkeitsunterschied zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten gewahrt bleibt. *Op.*

Solvay u. Cie. Apparat zur kontinuierlichen Elektrolyse von Alkalisalzen mittels Quecksilberkathoden. [D. R.-P. Nr. 104900] [2]). — Es ist bekannt, daß bei der Elektrolyse der Chloralkalien mittels Quecksilberkathode die Bildung des Amalgams insbesondere an der Oberfläche sich vollzieht und das Amalgam infolge seiner geringen Schwere sich an der Oberfläche zu halten strebt. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes hat der vorliegende

[1]) Patentbl. 20, 56. — [2]) Daselbst, S. 810.

patentierte Apparat zur kontinuierlichen Elektrolyse von Alkalisalzen in seinem Inneren behufs Abführung des gebildeten Amalgams eine Überlaufwand, über welche das Quecksilber hinwegfließt, während der Zulauf für das regenerierte Quecksilber am entgegengesetzten Ende des Apparates an einer tiefer gelegenen Stelle angebracht ist. Durch diese Anordnung wird eine wesentlich nur oberflächliche Bewegung des Amalgams bewirkt. Man kann die Elektrolyse vermittelst dieses Apparates in der Weise ausführen, daß der Elektrolyt in gleicher Richtung wie das Amalgam hindurchgeführt wird und so die Bewegung des letzteren unterstützt. *Op.*

John Gustav Adolf Rhodin. Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. [D. R.-P. Nr. 102 774] [1]). — Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die bekannten Apparate zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung von Quecksilber als Kathode, bei welchen letztere so angeordnet ist, daß sie aus der Zersetzungszelle nach außen hervorsteht und das Kation des Elektrolyten zur Einwirkung auf eine geeignete Substanz bringt vermittelst der Diffusion des während der Elektrolyse gebildten Amalgams in den nach außen sich erstreckenden Teil der Quecksilberkathode. Diese Diffusion wird gemäß vorliegender Erfindung durch eine rotierende Anordnung erleichtert, welche die Berührungsoberfläche des Elektrolyten von einem Teile der Kathode zum anderen führte und nebenher eine Bewegung der Kathode im Inneren bewirkt. Der Apparat besteht aus einem aus Ton, Eisen oder anderem Material hergestellten cylindrischen, oben offenen Gefäß, dessen flacher Boden mit radialen Rippen versehen ist. Im Inneren dieses Gefäßes ist konzentrisch dazu ein zweites Gefäß angeordnet, dessen Boden durch eine Reihe hohler Erhöhungen oder Rohre von geeignetem Querschnitt durchbrochen ist. Durch die in diese hohle Erhöhungen auslaufenden Rohrstutzen sind die Anoden hindurchgeführt, ohne daß sie jedoch mit dem Quecksilber in Berührung kommen. Das innere Gefäß, das den Elektrolyten enthält, wird während der Elektrolyse in langsame Umdrehung versetzt, wodurch das innerhalb der Rohrstutzen entstandene Amalgam mit dem übrigen Quecksilber innig gemischt und weiterhin mit dem Wasser des äußeren Gefäßes in innige Berührung gebracht wird. Dazu, daß das Quecksilber selbst an der Umdrehung verhindert wird, dienen die radialen Rippen des äußeren Gefäßes. *Op.*

[1]) Patentbl. 20, 365—366.

T. Lewis Bailey. Die elektrolytische Darstellung von Chlor und Alkali nach dem Verfahren von Hargreaves-Bird[1]). — Das Verfahren besteht in der Elektrolyse einer Salzlösung bei einer Stromspannung von mindestens 2,2 Volt und entfernt das sich abscheidende Natrium ohne Anwendung von Quecksilber mit Hilfe einer besonders konstruierten Zelle aus dem Reaktionskreise. Dieselbe hat eine Länge von 3 m, eine Höhe von 1,5 m und eine Breite von 0,5 m, ist aus eisernen Platten konstruiert, steht auf einem dicken Steine, der zugleich als Boden dient, und ist durch zwei eigentümlich konstruierte Diaphragmen der Länge nach in drei Abteilungen geteilt. In der zentralen, größeren Abteilung befinden sich sechs Anoden, aus Stücken von Gaskohle auf einem gutleitenden Stabe aufgekittet bestehend; als Kathoden dienen kupferne Drahtnetze, welche sich in den kleineren Abteilungen gegen die Diaphragmen legen. Die Salzlösung fließt in den Anodenraum von unten her zu und läuft oben ab. Die gegen die Salzlösung nicht durchlässigen Diaphragmen verhindern ein Eindringen derselben in den Kathodenraum, lassen indessen die Natriummoleküle durch, welche sich auf den Kathoden absetzen und mittels Wasserdampf als Natronlauge abgespült werden; ein Gemisch von Wasserdampf und Kohlensäure liefert je nach den Verhältnissen Soda oder das nützliche Sesquicarbonat. — Das an den Anoden entstehende Chlor ist sehr rein und enthält 99 Vol.-Proz. Cl. Es wird zur Darstellung von Chlorkalk oder von Natriumchlorat nach einer neuen Methode von Hargreaves verwendet, wobei man das Chlor über Sodakristalle in einem aus Ziegelsteinen gebauten Turme leitet. *Tl.*

Max Haas und Felix Oettel. Elektrolytischer Apparat, insbesondere zur Erzeugung von Bleichflüssigkeit. [D. R.-P. Nr. 101 296][2]). — Der Gegenstand der Erfindung bezieht sich auf diejenigen elektrolytischen Apparate, bei denen der Elektrolyt im Schlangenwege, d. h. bald über, bald unter den senkrecht angeordneten Elektrodenplatten (event. doppelpoligen) hinweg durch den elektrolytischen Behälter hindurchfließt und besteht darin, daß zwischen den einzelnen Elektrodenplatten am Boden des Behälters durch unter jeder Elektrodenplatte angeordnete Scheidewände aus isolierendem Materiale ein dem elektrischen und Flüssigkeitsstrome entrückter Raum zur Schlammaufnahme gebildet ist, wodurch die Entstehung von Kurzschlüssen durch den Schlamm verhindert wird. Beispielsweise ruhen Elektrodenplatten

[1]) Chemikerzeit. 23, 21. — [2]) Patentbl. 20, 163.

auf abwechselnd mit Öffnungen und nicht mit solchen versehenen Querstegen aus isolierendem Material. *Op.*

Max Haas. Elektrolytischer Apparat, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeiten. [D. R.-P. Nr. 105 054][1]). — Der insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit geeignete elektrolytische Apparat besteht aus einzelnen durch Elektrodenplatten voneinander getrennten Kammern. Behufs Erzeugung einer Flüssigkeitszirkulation von doppelter Zickzackrichtung sind in den doppelpolig wirkenden Elektrodenplatten die Durchtrittsöffnungen bald in der Mitte, bald an den Seiten der Platte reihenweise angeordnet. Man kann die Durchtrittsöffnungen für die Flüssigkeit schräg anlegen, wobei die untereinander liegenden Öffnungen abwechselnd gekreuzt werden. *Op.*

F. Foerster. Zur Kenntnis der elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeiten[2]). — Alkalichloridlösungen werden durch den elektrischen Strom zersetzt, indem zunächst an der Anode Chlor und an der Kathode Kalium abgeschieden wird, welch letzteres mit dem anwesenden Wasser sofort Kaliumhydroxyd und Wasserstoff bildet; das Chlor bildet dann mit dem Kaliumhydrat Hypochlorit. Als lästige Nebenreaktionen treten nun auf an der Anode zunächst Bildung von freier unterchloriger Säure, welche oxydierend wirkt und aus Hypochlorit und selbst direkt aus Chlorid Chlorat bildet, während der an der Kathode auftretende Wasserstoff schon gebildetes Hypochlorit zu Chlorid reduziert, beides Reaktionen, die durch Hitze und mit zunehmender Konzentration der Lösung von Hypochlorit beschleunigt werden. Diese Übelstände werden sehr verringert durch: 1. Anwendung kleiner Elektroden, wodurch große Stromdichte erzielt wird; 2. gute Abkühlung; 3. Anwesenheit geringer Calcium- oder Magnesiummengen, welche, als schwer lösliche Hydrate abgeschieden, die Kathode umhüllen und den Wasserstoff nicht mehr mit der Lösung in Berührung kommen lassen (Elektrolyse von Steinsalz mit seinen natürlichen Verunreinigungen); 4. Zusatz von 0,2 Proz. gelbem Kaliumchromat, was aus bisher nicht aufgeklärten Gründen die Reduktion verhindert und bis auf 2 bis 3 Proz. die volle Stromwirkung ausnutzen läßt (dies hat nur theoretischen Wert, da die gelbe Farbe des Chromats die Lösung für Bleichzwecke untauglich macht). — Von auf chemischem Wege, durch Einleiten von Chlor in Alkalilauge, hergestellten Bleichflüssigkeiten haben die elektrolytisch bereiteten den unschätzbaren Vorteil, stets neu-

[1]) Patentbl. 20, 828. — [2]) Chem. Ind. 22, 501—506, 534—538.

tral zu sein, oder doch nur höchst geringe Mengen freier unterchloriger Säure zu enthalten, was auf die Bleichfähigkeit sogar noch erhöhend wirkt. Die Großindustrie hat nun diesen Tatsachen in folgenden Punkten Rechnung getragen. Da auf elektrolytischem Wege nur Lösungen von schwacher Konzentration hergestellt werden können und der Transport derselben zu kostspielig ist, so werden dieselben an Ort und Stelle bereitet, die Anlage zweckmäßig mit einer Bleichfabrik verbunden. Es gelangen ferner große Flüssigkeitsmengen mit großen Stromdichten während kurzer Zeit zur Elektrolyse durch Anwendung sogenannter doppelpoliger Spitzen- oder Kantenplatinelektroden. Die Abkühlung wird dadurch erreicht, daß die Lauge schnell die Elektrolysierzellen hintereinander durchfließt und dann durch eine Kühlschlange geleitet wird, in welcher sie auf 20 bis 25° abgekühlt wird; dann gelangt sie wieder in die Zellen, und dieser Wechsel wird fortgesetzt, bis der gewünschte Hypochloritgehalt erreicht ist. Als Elektrodenmaterial dient nur Platin, da andere Metalle sich an beiden Polen lösen und die Lauge verunreinigen; allenfalls kämen noch besonders präparierte Kohlenelektroden in Betracht, doch sind solche praktisch noch nicht erprobt. Ein Nichtinnehalten der oben erläuterten Bedingungen hat Nachteile, ja selbst ein gänzliches Versagen zur Folge, wie dies der Hermiteprozeß beweist, bei welchem Zinkelektroden und Seewasser mit viel Magnesiumsalzen zur Verwendung kamen. *Tl.*

Erich Müller. Über ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung der chlor-, brom- und jodsauren Salze der Alkalien [1]). — Bei der Untersuchung über die chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse wässeriger Alkalichloridlösungen hat der Verfasser eine Methode ausfindig gemacht, die Reduktion der oxydierten Halogene an der Kathode ohne Benutzung eines Diaphragmas auf ein Minimum herabzumindern. Förster und Jorre [2]) haben gezeigt, daß die Bildung von Chlorat ein Oxydationsvorgang ist, den die freie unterchlorige Säure auf ihre Salze und auch auf Chloride ausübt. Der Verfasser hat untersucht, wie andere Oxydationsmittel die Elektrolyse von Kaliumchlorid beeinflussen, und festgestellt, daß Chromsäure die Oxydation zu Chlorat am stärksten beschleunigte, wobei der Strom fast völlig ausgenutzt wird. Ein gleich gutes Ergebnis hatte die Anwendung von 0,2 Proz. gelbem Kaliumchromat bei der Elektrolyse der Bromide und Jodide,

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 469—473. — [2]) J. pr. Chem. 59, 53; dieser JB., S. 403.

wobei es gelang, an Stromausbeute fast den theoretischen Wert zu erreichen. Die Elektrolyse der analogen Natriumsalze geht mit gleichem Erfolge von statten. — Als Anodenmaterial wurde immer Platin verwendet, als Kathoden eignen sich Platin, Eisen, Nickel und Kupfer, während Blei und Zink zu verwerfen sind. — Chromoxydsalze werden durch den Strom zu Chromaten oxydiert und eignen sich daher ebensogut, wie diese. Bei den Versuchen schwankte die Temperatur zwischen 25 und 50°. Eine Theorie der Oxydationswirkung des Kaliumchromates aufzustellen, wäre verfrüht. *Tl.*

F. Foerster, E. Müller, F. Jorre. Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Elektrolyse der Alkalichloridlösungen[1]). — Der Stand der Kenntnisse der obigen Vorgänge war folgender. Haber[2]) hatte gefunden, daß bei der Elektrolyse verdünnter $^1/_{30}$- bis $^1/_8$-Normalsalzsäure bis zu etwa 30 Proz. der theoretischen Stromausbeute Chlorsäure bezw. Perchlorsäure entsteht. Oettel[3]) hatte beobachtet, daß in reichlich alkalischen Alkalichloridlösungen bei der Elektrolyse 60 und mehr Prozent der Strommenge zur Bildung von Chlorat unter Zurückdrängung von Hypochlorit verbraucht wird. In beiden Fällen nimmt Haber an, daß Chlor- und Hydroxylionen gleichzeitig entladen werden, die sich im Entladungsmomente zu Chlorsäure vereinigen, welche in alkalischer Lösung zu Chlorat neutralisiert wird: $\bar{Cl} + 5\,\bar{OH} = HClO_3 + 2\,H_2O$. Da der Vorgang in saurer wie in alkalischer Lösung stattfindet, spielt er nach Haber auch bei allen dazwischen liegenden Bedingungen eine Rolle, also auch in neutraler Lösung, und das dabei ebenfalls entstehende Hypochlorit bildet sich nach der Gleichung: $\bar{Cl} + \bar{OH} = HOCl$. Eine sekundäre, auf rein chemischem Wege erfolgende Bildung von Hypochlorit und Chlorat durch Einwirkung von anodischem Chlor auf das von der Kathode kommende Alkalihydrat hält Haber wohl für möglich, doch ist die obige primäre Bildungsart für ihn die wahrscheinlichere. Wohlwill[4]) erbringt nach dem Nernst-Glaserschen Knickpunktsverfahren den Nachweis, daß Chlorionen zu freiem Chlor entladen werden, hält deshalb die Habersche Auffassung für unrichtig, nimmt zunächst auch hier eine sekundäre Entstehungsart von Hypochlorit an, welches dann im Sinne der Gleichung $2\,Cl\bar{O} + OH = HO_3Cl + \bar{Cl}$ primär anodisch in Chlorat verwandelt wird; auch

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 11—23; Zeitschr. anorg. Chem. 22, 1—32, 33—90; vergl. diesen JB., S. 403. — [2]) JB. f. 1898, S. 377. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 1, 354, 474; JB. f. 1894, S. 534, 549. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 52; JB. f. 1898, S. 562.

er verallgemeinert seine Erfahrungen auf neutrale Lösungen. Oettel dagegen kommt später[1]) zu dem Schlusse, daß die Chloratbildung auf zwei verschiedenen Wegen vor sich gehen kann: 1. Entstandenes Hypochlorit wird durch überschüssiges Chlor oder durch direkte anodische Oxydation in Chlorat verwandelt; dies geschieht in neutraler oder schwach alkalischer Lösung. 2. Die Bildung von Chlorat erfolgt durch unmittelbares Zusammentreten von Chlor und Sauerstoff an der Anode; dies tritt in stärker alkalischen Lösungen in den Vordergrund. Die Verfasser versuchten durch umfangreiche Arbeiten Klarkeit in die Anschauungen zu bringen. Es wurden zunächst von Foerster und Jorre die rein chemischen Vorgänge bei der Einwirkung von Chlor auf Alkalihydratlösungen untersucht. Schon Gay Lussac und später Lunge und Landolt[2]) haben die irrige Ansicht umgestoßen, daß bei Einwirkung von Chlor auf kalte und verdünnte Alkalilauge Hypochlorit, auf heiße und konzentrierte indessen Chlorat entsteht, und bewiesen, daß in beiden Fällen sich zunächst Hypochlorit bildet, welches bei über 70° von selbst in Chlorat übergeht, daß aber diese Umwandlung beim Einleiten von Chlor sich auch in der Kälte und sehr schnell vollzieht, sowie kein freies Alkali in der Lösung mehr vorhanden ist. Diese Tatsachen sind wieder bestätigt worden, und die Verfasser erklären die Wirkung des Chlorüberschusses auf Hypochloritlösungen dadurch, daß dabei freie unterchlorige Säure entsteht, welche Chloride, wie Hypochlorite, glatt zu Chlorat zu oxydieren vermag nach folgenden Gleichungen: $2HClO + Cl\bar{O} = Cl\bar{O}_3 + 2\overset{+}{H} + 2\bar{Cl}$ und $3HClO + \bar{Cl} = Cl\bar{O}_3 + 3\overset{+}{H} + 3\bar{Cl}$. Die dabei entstehende freie Salzsäure scheidet neue unterchlorige Säure ab, oder liefert, wenn nicht genügend Hypochlorit vorhanden ist, nach der Gleichung $HClO + \overset{+}{H} + \bar{Cl} = H_2O + Cl_2$ freies Chlor. Dieser komplizierte Vorgang braucht Zeit, um so weniger, je höher die Temperatur und je größer die Konzentration der Lösungen ist; bei 0,1 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm Flüssigkeit ist die Umwandlung in Chloratsauerstoff äußerst langsam, sie ist also nie ganz vollständig. — Mit diesen Erfahrungen wurden die bei der Elektrolyse beobachteten Erscheinungen verglichen. Bei letzterer wurden Hypochlorit- wie Chloratbildung genau verfolgt, die entstehenden Gase analysiert und daraus nach Oettel die Stromausbeute berechnet.

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 1; JB. f. 1898, S. 611. — [2]) Chem. Ind. 8, 344; JB. f. 1885, S. 2071.

Eine 30 proz. Kochsalzlösung wurde mit 4,5 Amp., entsprechend 0,075 Amp./qcm Anoden- und 0,18 Amp./qcm Kathodenstromdichte 1. bei 10 bis 18° 8 Stunden lang, und 2. bei 55° 18 Stunden lang ununterbrochen elektrolysiert. Bei 1. wurde anfangs regelmäßig fortschreitende Bildung von Hypochlorit beobachtet, welche bald langsamer wurde, bis die Hypochloritmenge konstant blieb; dagegen war die Chloratbildung, solange Hypochloritbildung noch anstieg, schwach, je mehr diese nachlies, wurde sie stärker und beim Konstantwerden derselben verläuft die Chloratkurve geradlinig schräg nach oben, d. h. Chlorat nimmt seiner Menge nach proportional der Zeit zu, und es findet scheinbar nur mehr Chloratbildung statt, bis der Verlauf später durch Perchloratbildung gestört wird. Dies zeigt, daß Hypochlorit als erstes Produkt der Elektrolyse entsteht und das Ausgangsprodukt für die Chloratbildung bildet. Bei 2. ergab sich ein ähnliches Bild, nur wurde die Hypochloritmenge bei erheblich niedrigerer Konzentration konstant. Die Stromausbeuten waren bei beiden Versuchen nur unerheblich verschieden, und da auch die Sauerstoffbildung zu gleicher Zeit wie die Hypochloritbildung konstant wird, so ist das Hypochlorit für das Auftreten von gasförmigem Sauerstoff verantwortlich zu machen, denn dasselbe, nach Wohlwill, auf Hydroxylentladung zurückzuführen, ist gänzlich unwahrscheinlich. Im Einklange mit der Ansicht der Verfasser, daß die Chloratbildung hauptsächlich durch sekundäre Vorgänge auf rein chemischem Wege erfolge, stehen nun auch die bei der Elektrolyse schwach saurer Alkalichloridlösungen gemachten Beobachtungen, wobei an der Anode Chlor, an der Kathode Wasserstoff, also die Elemente der Salzsäure, entweichen und die Lösung sich allmählich der Neutralität nähert. Ist der Säuregehalt nur ein sehr geringer gewesen oder geworden, so wird die von der Anode kommende unterchlorige Säure nur unvollkommen neutralisiert und Chloratbildung und Stromausbeute werden gehoben. Praktisch kann dies durch Zusatz von Alkalidicarbonaten zu den Lösungen und dauerndes Einleiten von Kohlensäure gezeigt werden (Verfahren der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, vormals Schuckert u. Co.). Ähnliche Wirkungen erreicht man, wenn man dem Elektrolyten geringe Alkalimengen entzieht, z. B. bei der Elektrolyse von Calciumchloridlösung, wobei geringe Mengen des schwer löslichen Calciumhydrates in fester Form abgeschieden werden. Die Eelktrolyse verläuft nach der Gleichung: $O\bar{H} + Cl_2 = HOCl + \bar{Cl}$, freie unterchlorige Säure tritt auf und die Reduktion des Hypochlorits wird durch das die Kathode umkleidende Calciumhydrat fast ganz

aufgehoben, wodurch die Hypochloritkonzentration eine verhältnismäßig hohe bleibt. Es liefern daher auch Kochsalzlösungen mit natürlichen Verunreinigungen an Kalksalzen gute Ausbeuten an Chlorat und dem dabei von Oettel erwähnten Verlust an frei werdendem Chlor wird gut durch die Foghsche horizontale Anordnung der Elektroden, die Kathode über der Anode, abgeholfen. — Für die industrielle Chloratgewinnung leiten sich aus diesen Versuchen folgende Gesichtspunkte ab: 1. Unterdrückung der kathodischen Reduktion durch Zusatz von Kaliumchromat (E. Müller, s. vorstehendes Referat). 2. Schwache Ansäuerung der Lösung. 3. Anwendung genügend großer Lösungsvolumina und guter Zirkulation. 4. Anwendung von Temperaturen von mindestens 40°. — Ähnliche Verhältnisse finden nun auch in den Anodenzellen bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma statt. — Die Theorie der Verfasser stützt sich auf die Annahme, daß die Anionen des Hypochlorits an den Entladungsvorgängen teilnehmen und dadurch an der Anode freie unterchlorige Säure bilden. Aus der Tatsache, daß die Sauerstoffentwickelung schon in frühen Stadien der Elektrolyse reichlich ist und sich mit abnehmender Stromdichte steigert, muß man schließen, daß die Anionen des Hypochlorits leichter entladbar sind, als die Chlorionen. Eine Prüfung dieser Fragen wurde durch die Untersuchung der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse reiner Hypochloritlösungen angestellt. Je 50 ccm einer 5,6 g NaOCl in 100 ccm enthaltenen Lösung, welche durch Neutralisation reiner, unterchloriger Säure mit Natronlauge erhalten war, wurden in eine kleine, als Anodenraum dienende Pukallsche Tonzelle gebracht, welche von verdünnter Natronlauge als Kathodenflüssigkeit umgeben war, und mit einer Stromstärke von 1 Amp. und einer anodischen Stromdichte von 0,05 Amp./qcm eine Stunde lang elektrolysiert. Die Versuche ergaben, daß bei der Elektrolyse neutraler und für Natronhydrat normal alkalischer Hypochloritlösungen unmittelbar an der Anode starke Chloratbildung auftritt und freie unterchlorige Säure entsteht; daß ferner, trotz des am Schlusse der Versuche herrschenden Konzentrationsverhältnisses $ClO:Cl = 4:5$, nur spurenweises Entweichen von freiem Chlor nachzuweisen ist, was die leichtere Entladbarkeit der $Cl\bar{O}$-Ionen gegenüber den Chlorionen beweist; daß schließlich auch eine direkte Oxydation des Hypochlorits durch anodischen Sauerstoff eintritt, wenn auch in wesentlich geringerem Umfange, als durch die sekundäre Chloratbildung, und in bei erhöhter Temperatur ganz außer Betracht kommender Menge. — Bei der

Elektrolyse stärker alkalischer Alkalichloridlösungen sollten nun umgekehrte Verhältnisse auftreten, mit zunehmender Alkalität des Elektrolyten sollte die Konzentration des Hypochlorits gegenüber dem Chlorat wieder ansteigen, wenn man die Chloratbildung nach obiger Theorie als hauptsächlich sekundärer Natur annimmt; dies ist jedoch nicht der Fall. Versuche mit 20 proz. Kochsalzlösung, wobei als Anode eine Platinschale verwendet wurde, der als Kathode der Boden eines Platintiegels gegenüberstand, zeigten bei einer Anodenstromdichte von 0,045 Amp./qcm und bei einer von 0,3 auf 1,0 Proz. steigenden Alkalität, wobei die Temperatur nicht über 5° stieg, ein Ansteigen des Chlorates und ein Abnehmen des Hypochlorits. Bei einem Gehalt von 1,5 Proz. an Natronhydrat hat die Chloratkurve ihr Maximum erreicht, fällt rasch und später langsamer, während der Hypochloritgehalt fast auf 0 gesunken ist und dann konstant bleibt. Versuche mit 4 Proz. Natronhydrat enthaltenden Kochsalzlösungen, bei verschiedenen Temperaturen elektrolysiert, zeigen ein Abnehmen des Chloratgehaltes mit steigender Temperatur, während dabei der Hypochloritgehalt wächst, zeigen, daß überhaupt Temperaturänderungen auf die Elektrolyse stärker alkalischer Lösungen gerade entgegengesetzt wirken, wie auf die neutraler Alkalichloridlösungen. Also sind im ganzen die Verhältnisse bei der Elektrolyse alkalischer Alkalichloridlösungen ganz verschieden von denen in neutraler Lösung, während bei diesen sekundäre Vorgänge vorwalten, scheint bei jenen die unmittelbar durch den anodischen Vorgang erfolgende primäre Chloratbildung allmählich die sekundäre immer mehr zu verdrängen, wobei die Hypochloritbildung nahezu völlig zurücktritt.

Tl.

Erich Müller. Experimentaluntersuchung über die Bildung von Hypochlorit und Chlorat bei der Elektrolyse von Alkalichloriden[1]. — Die Untersuchungen beziehen sich darauf, ob 1. die rein chemischen Reaktionen bei der Einwirkung von Chlor auf Alkalihydrat auch bei der elektrolytischen Hypochlorit- und Chloratbildung stattfinden, oder ob nebenher oder an Stelle dieser besondere Vorgänge elektrochemischer Natur anzunehmen sind; 2. die elektrolytische Chloratbildung in saurer, wie in neutraler und in alkalischer Lösung ihrer Natur nach ein und derselbe Vorgang ist, oder ob hier verschiedene Vorgänge im Spiele sind. Die Ergebnisse sind in der Arbeit von Foerster, Müller und Jorre (s. vorst. Ref.) mitgeteilt. *Tl.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 33—90.

Heinrich Wohlwill. Bemerkungen zu dem Vortrage des Herrn Prof. Foerster: „Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Elektrolyse der Alkalichloridlösungen“ [1]). — Der Verfasser hat in einer früheren Arbeit [2]) die Annahme aufgestellt, daß die Chloratbildung bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen durch gleichzeitige Entladung von Hydroxyl- und Hypochloritionen nach der Gleichung: $2\,\overline{ClO} + \overline{OH} + 2(\pm) = ClO_3H + \overline{Cl}$ stattfindet, während Foerster (s. vorst. Ref.) dieselbe zum größten Teil auf sekundäre Oxydation von Hypochlorit durch freie unterchlorige Säure zurückführt. Beide Anschauungen stehen nun nach Ansicht des Verfassers nicht mit den von ihm aufgestellten Grundbedingungen im Widerspruch. Er berechnet nach den Foersterschen Versuchen, daß für die Chloratbildung auf rein chemischem Wege nur etwa die Hälfte der Stromwirkung beansprucht wird, der Rest derselben muß von etwaiger Perchloratbildung abgesehen in Sauerstoffentwickelung bestehen. Da nun Foerster eine teilweise primäre Oxydation zuläßt, das „wie“ aber nicht angibt, so hält der Verfasser seine Erklärung der Reaktion für zulässig. Da der Entladungspunkt der ClO-Ionen nicht weit von dem der Chlorionen entfernt liegt, diese aber etwa bei gleicher Entladungsspannung wie die Hydroxylionen entladen werden, so kann die Auffassung nicht zurückgewiesen werden, daß neben den ClO-Ionen auch Hydroxylionen abgespalten werden, wenn auch Foerster eine Abspaltung der letzteren bezweifelt. In alkalischen Lösungen liegen die Verhältnisse für die Ansicht des Verfassers noch günstiger. Diese Meinungsverschiedenheiten zeigen den Vorteil des Nernstschen Prinzipes für solche Untersuchungen: Vereinfachung und Konstanterhalten der Versuchsbedingungen, Arbeiten mit möglichst geringen Spannungen und besonders Messung der Einzelpotentiale.

Tl.

F. Foerster. Entgegnung auf die Bemerkungen des Herrn H. Wohlwill [3]). — Der Verfasser bemerkt zunächst, daß die abfällige Wohlwillsche Kritik nur auf unerwiesenen Vermutungen fuße. Er habe die Frage gar nicht erörtert, ob die Bildung der freien unterchlorigen Säure an der Anode durch Hydroxyl- oder durch $\overline{ClO}$-Ionen zustande komme, da dies auf das Endergebnis ohne Einfluß sei; ebensowenig habe er damit, daß er die sekundäre Chloratbildung als vorwiegend bezeichnet, sagen wollen, daß der sie veranlassende Stromanteil größer sei als der primär oxydierende;

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 227—230. — [2]) Daselbst 5, 52; JB. f. 1898, S. 562. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 253—256.

schließlich habe er eine Entladung von Chlorionen nicht bezweifelt. Für die vorliegenden Untersuchungen sei eine Innehaltung der Nernstschen Bedingungen ausgeschlossen gewesen.

Tl.

P. Popplewell Bloxam. Die Hydrosulfide, Sulfide und Polysulfide des Kaliums und Natriums [1]). — Der Verfasser zeigt, daß Schwefel auf wässerige Lösungen von Sulfiden ganz anders einwirkt als auf die von Hydrosulfiden. Bei der Einwirkung von Schwefel auf Kalium- oder Natriumsulfid entsteht neben Polysulfid immer etwas Thiosulfat, während Schwefelwasserstoff frei wird, was auf eine teilweise Hydrolyse des Sulfids in Hydroxyd und Hydrosulfid schließen läßt. Dagegen entstehen durch Einwirkung von Schwefel auf Hydrosulfid nur reine Polysulfide unter Schwefelwasserstoffentwickelung. Da keine Methode existiert, um Polysulfid von Thiosulfat zu trennen, können nach den bisher angegebenen Methoden keine reinen Polysulfide erhalten werden. Der Verfasser hat folgende Salze erhalten: $K_2S . 2H_2O$, $K_2S . 5H_2O$ und $K_2S . 12H_2O$, welche beim Erhitzen in einem Strome von trockenem Wasserstoff ihr Wasser abgeben und das bei 560° beständige Kaliumsulfid hinterlassen. Da $K_2S . 5H_2O$ alle 5 Mol. Wasser verliert, kann es nicht die Formel $KHS . KHO . 4H_2O$ haben. Als Natriumsalz wurde $Na_2S . 9H_2O$ erhalten. Durch Sättigung von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhält man Kristalle von der Zusammensetzung $2KHS . H_2O$, die sich gleich den Hydraten des normalen Sulfids entwässern lassen, wobei das bei 560° beständige KHS zurückbleibt. Die Umwandlung von Natriumsulfid in Hydrosulfid durch Schwefelwasserstoff gelingt vollständig nur unter ganz bestimmten Bedingungen in bezug auf Konzentratrion und Temperatur; man erhält dann zwei Formen, NaHS $2H_2O$ und $NaHS . 3H_2O$, von denen die letztere die beständigere ist. Zur Darstellung von Polysulfiden wurde Schwefel in den schwach erhitzten Lösungen der Hydrosulfide aufgelöst, und man erhielt die Kaliumsalze: $K_4S_5 . 10H_2O$, $K_4S_3 . 6H_2O$, $K_4S_8 . 19H_2O$, $K_4S_9 . xH_2O$, $K_4S_{10} . xH_2O$, K_4S_6, K_4S_7, und ferner das Natriumsalz $Na_4S_9 . 14H_2O$. *Tl.*

Henkel u. Co. Verfahren zur Herstellung von leicht löslichem Alkalisilikat. [D. R.-P. Nr. 103407] [2]). — Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß man durch inniges Mengen von festem kieselsaurem Alkali mit wenig Wasser und starkem Erwärmen der Mischung eine feste, zusammenbackende, pulverisier-

[1]) Chem. News 79, 283. — [2]) Patentbl. 20, 496.

bare Mischung erhält. Das feste, unlösliche, kieselsaure Alkali nimmt das Wasser mechanisch auf, ohne dadurch seine Eigenschaften, speziell seine Unlöslichkeit, zu ändern. Erst bei starkem Erwärmen der Mischung findet eine chemische Umsetzung zwischen den unlöslichen Wasserglasteilchen und den damit in Berührung befindlichen Wasserpartikeln statt und es bildet sich ein kristallinisches Hydrat, welches sich zu kleinem Pulver zerkleinern läßt und leicht auch in kaltem Wasser löslich ist. Wesentlich für das Gelingen des Prozesses ist, abgesehen von der starken Erwärmung (am besten auf 100 bis 120°), die Innehaltung des richtigen Mengeverhältnisses zwischen Silikat und Wasser (6:1) und die homogene Verteilung beider in der Mischung. *Op.*

Ed. Bonjean. Chemische Analyse von Gesteinen. Bestimmung von Kalium und Natrium[1]). — Der Verfasser teilt die Analysen von elf vulkanischen Gesteinen vom Mont-Dore und zugleich den Gang dieser Analysen mit: Kieselsäure, Eisenoxyd, Tonerde, Kalk, Magnesia und Schwefelsäure wurde in einer Probe nach dem Aufschließen derselben mit Alkalicarbonaten bestimmt. Zur Bestimmung der Alkalien wurde 1 g mit 0,5 g Calciumcarbonat aufgeschlossen, die Kieselsäurebestimmung kontrolliert, Eisen, Aluminium und Calcium nach den gewöhnlichen Methoden entfernt, das Filtrat davon zur Trockne eingedampft und zur Entfernung der Ammoniumsalze geglüht. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, das Magnesium als Ammoniummagnesiumphosphat entfernt, das überschüssige Ammoniak durch Erhitzen verjagt, die Phosphorsäure durch eine frisch bereitete Lösung von neutralem Bleiacetat gefällt und im Filtrat das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Die Lösung, die jetzt nur noch Alkalien enthält, wurde eingedampft, schwach geglüht, der Rückstand mit schwach salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und das Kalium mit Platinchlorid unter Zusatz von Alkoholäther ausgefällt, abfiltriert und ausgewaschen. Das Kaliumplatinchlorid wurde dann in heißem Wasser gelöst, das Platin durch Magnesium ersetzt, wobei ersteres ausfällt und als solches bestimmt wird. In der vom Kaliumplatinchlorid abfiltrierten Flüssigkeit wurde der Alkoholäther durch Erhitzen verjagt, das überschüssige Platin durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und geglüht und das Natrium als Sulfat gewogen. *Tl.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 691—693.

Natrium. Lithium.

De Forcrand. Oxydationswärme des Natriums[1]). — Nach einer Kritik des über diesen Punkt bereits vorliegenden Materials berichtet der Verfasser über eigene Versuche, wobei er wegen der schwierigen Reindarstellung von Natriumoxyd (Na_2O) zunächst die Lösungswärme eines Gemisches von Natriumoxyd und Natriumbioxyd von bekannter Zusammensetzung bestimmt und daraus mit Hilfe der bekannten Lösungswärme des Natriumdioxyds diejenige des reinen Natriumoxyds berechnet. Ein Gemisch $Na_2O + 0{,}86\,Na_2O_2$ mit Spuren (höchstens 0,5 bis 0,6 Proz.) Wasser wurde in Wasser gelöst, welches etwas mehr Salzsäure enthält, als zur Neutralisation des entstehenden Natrons nötig ist, und ergab die Wärmemenge + 141,72 (bezw. + 140,13) Kal. Daraus folgt Na_2O + aq. ...... + 64,665 (bezw. 63,066) Kal., im Mittel + 63,865 Kal., eine Zahl, die höher als die von Beketoff + 54,766 Kal. ist. Für die Bildungswärme von Natriumoxyd berechnet sich dann:

Na_2 (fest) + O (gasf.) = Na_2O (fest) . . . + 92,035 Kal. (mit der Zahl von Thomsen Na + aq. = + 43,45) oder

Na_2 (fest) + O (gasf.) = Na_2O (fest) . . . + 89,935 Kal. (mit der Zahl von Joannis Na + aq. = + 42,40).

Im Mittel + 90,985 Kal.

Diese Zahlen, die fast auf 1 Proz. genau sind, zeigen, daß die bisherigen Werte um etwa ein Zehntel zu hoch angenommen waren. *Tl.*

De Forcrand. Bemerkungen über die Oxyde des Natriums und über den chemischen Charakter des Wassers, verglichen mit dem Schwefelwasserstoff[2]). — Aus den früher mitgeteilten Bestimmungen über die Bildungswärme des Natriumoxyds (siehe vorstehendes Referat) zieht der Verfasser eine Reihe von Schlußfolgerungen, von welchen die wichtigsten hier erwähnt seien, während für den Rest auf das Original verwiesen werden muß.

1. H_2O (fest) + Na (fest) = H (gasf.) + NaOH (fest) . . . . + 31,19 Kal.
2. NaOH (fest) + Na (fest) = H (gasf.) + Na_2O (fest) . . . . — 11,685 „
3. H_2S (fest) + Na (fest) = H (gasf.) + NaSH (fest) . . . . + 44,45 „
4. NaSH (fest) + Na (fest) = H (gasf.) + Na_2S (fest) . . . . + 31,80 „

Der Verfasser folgert daraus weiter, daß sich Schwefelwasserstoff thermochemisch wie ein Diphenol verhält, und um die Gleichheit der Funktionen der beiden Wasserstoffatome auszudrücken, kon-

[1]) Compt. rend. 128, 1449—1452. — [2]) Daselbst, S. 1519—1522.

stitutionell $S<^H_H$ geschrieben werden muß, während Wasser dagegen sich thermochemisch wie ein Alkohol verhält und daher die Konstitution H–OH und nicht $O<^H_H$ besitzt. *Tl.*

De Forcrand. Über das Hydrat des Natriumdioxyds und die Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd[1]). — Vernon Harcourt[2]) hat ein kristallisiertes Hydrat von der Formel $Na_2O_2 + 8H_2O$ beschrieben, welches sich bei langsamem Verdunsten einer wässerigen Lösung von Natriumdioxyd jedoch nur in geringer Menge bildet. Nach Versuchen des Verfassers erhält man dies Hydrat leicht in guter Ausbeute, wenn man 1 Tl. Natriumdioxyd mit 4 Tln. Wasser von 0° mischt, wobei die Temperatur allmählich auf 40° steigt. Beim Abkühlen der klaren Lösung auf 0° scheiden sich perlmutterglänzende, den Borsäurekristallen ähnelnde Schuppen aus. Die Analyse der durch Absaugen von der Natriumhydratlösung getrennten und dann getrockneten Kristalle ergab einen Kristallwassergehalt von 8,5 bis 9 Mol., ein nach obiger Formel etwas zu hoher Gehalt, der aber durch etwa 4 bis 7 Proz. von mechanisch anhaftendem Wasser bedingt war. Das Hydrat ist nach thermochemischen Untersuchungen sehr beständig, beständiger als z. B. $BaO_2 + 10H_2O$ und schmilzt oberhalb 30° in seinem Kristallwasser. Es bildet ein bequemes Mittel zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd, wozu man zweckmäßig 231 g desselben in 2 Mol. konzentrierter Salzsäure (36,5 g = 200 ccm) auflöst, was ohne Gasentwickelung geschieht. Das dabei sich bildende Natriumchlorid bleibt aufgelöst und stört meist nicht. *Tl.*

L. H. Frentz. Verfahren zur Herstellung haltbarer Bleichmittel aus Superoxyden und Alkalisilikat. [D. R.-P. Nr. 104494][3]). — Man vermischt eine geringe Menge Natriumsuperoxyd mit einer großen Menge calcinierter Soda und flüssigem Natronwasserglas, läßt das Gemisch in Formen erstarren und setzt es einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre aus, um eine Schutzdecke von Kieselsäure zu erzeugen, welche noch durch Eintauchen in konzentrierte Wasserglaslösung und Behandeln mit Kohlensäure, z. B. in Form abgekühlter Verbrennungsgase, verstärkt werden kann. *Op.*

Max Muspratt und E. Shrapnell-Smith. Einige Versuche über hochprozentige Hypochloritlösungen[4]). — Frühere Versuche der Verfasser[5]) wurden fortgesetzt, um festzustellen, ob eine Zer-

[1]) Compt. rend. 129, 1246—1249. — [2]) Chem. Soc. Quart. J. 15, 276. — [3]) Patentbl. 20, 827. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 210—212, 332. — [5]) Daselbst 17, 1096—1100; JB. f. 1898, S. 574.

setzung des Hypochlorits von dem Gehalt an Kochsalz abhängig ist. Es ergab sich, daß die Beständigkeit der Lösungen bei geringer Konzentration, wo noch gar kein Kochsalz abgeschieden ist, am größten ist, daß dieselbe aber mit der Kochsalzabscheidung abnimmt. Kaltes Wetter verhindert nun das Zukonzentriertwerden der Lösungen, indem dieselben bei einem gewissen Gehalte erstarren. Eine Lösung von 42,1 Proz. disponiblem Chlor, aus welcher 90 Proz. des ursprünglichen Kochsalzes auskristallisiert waren, wurde bei Winterkälte fest; dieses Wasser erlitt weiter keine Zersetzung. Kristalle, die sich aus einer solchen Lösung gebildet hatten, gehörten dem quadratischen Systeme an und enthielten 39,9 Proz. $NaOCl$, 0,4 Proz. $NaClO_3$, 3,8 Proz. $NaCl$, 1,2 Proz. $NaOH$ und 54,7 Proz. Wasser. Die Zersetzlichkeit des Hypochlorits wird wahrscheinlich durch freie unterchlorige Säure veranlaßt, deren Bildung folgendermaßen gedacht ist: $2\,NaOCl + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + 2\,HOCl$ und $NaOCl + NaHCO_3 = Na_2CO_3 + HOCl$. Die unterchlorige Säure wirkt unter Chloratbildung: $NaOCl + Na_2CO_3 + 2\,HOCl = NaClO_3 + 2\,NaCl + CO_2$. Die Bildung des in der früheren Arbeit erwähnten Natriumferrats geschieht folgendermaßen: $Fe_2O_3 + 2\,Na_2O + 3\,NaOCl = 2\,Na_2FeO_4 + 3\,NaCl$. *Tl.*

Emmanuel Basse und Gabriel Faure. Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Natriumbisulfit aus Soda. [D. R.-P. Nr. 103064][1]. — Auf die in einem geschlossenen Apparate auf einem Siebboden gelagerte Soda läßt man mit Hilfe zweier Rohre gleichzeitig Wasserdampf und schweflige Säure in der Weise einwirken, daß die vom Siebboden abfließende, heiße, gesättigte Sodalösung dem aufsteigenden Schwefligsäurestrom entgegenträufelt. Je nach der Temperatur, mit welcher das Schwefligsäuregas zugeleitet wird, wird eine größere oder geringere Dampfmenge nötig; je höher erstere ist, um so konzentrierter fällt die gebildete Bisulfitlösung aus. Letztere kann eine Dichte von 40 bis 45° B. erlangen. Bei mehr als 36° B. scheidet sich kristallisiertes Bisulfit aus, das unmittelbar in den Handel gebracht werden kann. Durch Regelung der Dampfzufuhr kann man selbstverständlich die Operation so führen, daß ohne Kristallisation kontinuierlich eine 35 bis 36° B. starke Lauge fabriziert wird. *Op.*

J. H. van 't Hoff und D. Chiaraviglio. Über die Bildung von Glauberit bei 25° vergl. diesen JB., S. 248. *Bdl.*

W. Meyerhoffer und A. P. Saunders. Über Gleichgewichte

[1]) Patentbl. 20, 478.

zwischen Natriumsulfat und Chlorkalium und dem reziproken Salzpaar vergl. diesen JB., S. 251. *Bdl.*

S. Kusnetzow. Die Glaubersalzbildung im Karabugasbusen [1]). — Der Karabugasbusen an der Ostseite des Kaspischen Meeres hat 17000 qkm Oberfläche und nur 15 m größte Tiefe. Als Ersatz für die starke Verdunstung fließt Wasser aus dem Kaspischen Meere zu, welches nach Lebedintzeff in 1000 Tln. 0,780 Tle. $NaCl$, 0,044 Tle. KCl, 0,054 Tle. $MgCl$, 0,304 Tle. $MgSO_4$, 0,084 Tle. $CaSO_4$ und 0,016 Tle. $CaCO_3$ enthält. — Während im Schwarzen Meere das Verhältnis von Magnesiumsulfat zu Natriumchlorid gleich 11 : 1 ist, ist es im Kaspischen Meere 2 : 1. Die große Sulfatmenge bedingt Glaubersalzabscheidung. Während die Menge des letzteren in der Nähe der Meerenge und am Ufer nur gering ist, scheidet sich in der Mitte eine im Sommer einen Fuß dicke, im Winter mächtigere Schicht ab, deren Fläche auf 3500 qkm, deren Menge auf 1000 Millionen Tonnen geschätzt wird. Da die Schiffsverbindung gut und billiges Holzmaterial nahe ist (Mazut aus Baku), so eröffnet sich Aussicht auf eine lohnende Sodafabrikation. Die durch die starke Sole getötete und schnell von Schlamm bedeckte gewaltige Fischmenge könnte nach Andrussow wohl zur Naphtabildung Veranlassung geben. *Tl.*

L. Elsbach und B. Pollini. Darstellung von Natriumnitrit. [D. R.-P. Nr. 100430] [2]). — Als Reduktionsmittel zur technischen Gewinnung von Natriumnitrit sind bisher von den Schwefelverbindungen der Schwermetalle Schwefelblei und Pyrit angewendet worden. Die Verwendung von Schwefelblei ist praktisch nicht durchführbar, weil dieses Reduktionsmittel, allein angewendet, zu energisch wirkt und die Hälfte des Salpeters unter Entwickelung von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zersetzt, mit Kalk gemischt angewendet, keine Ausbeute an Nitrit gewährt, weil die Schmelze zu dickbreiig wird und die Reaktion daher nicht zu Ende geführt werden kann. Bei Anwendung von Pyrit auf ein schmelzendes Gemisch von Salpeter und Alkali ist die Einwirkung wegen des hohen Schwefelgehalts der Pyrite so heftig, daß Feuererscheinungen eintreten und zum Teil vollkommene Zersetzung des Salpeters stattfindet. Man wendet daher konzentrierte, wässerige Lösungen von Salpeter und Ätzalkalien an. Nach vorliegender Erfindung wird in ein zum Schmelzen erhitztes Gemisch von Salpeter und Ätznatron Zinkblende eingetragen, wodurch der Salpeter glatt zu Natriumnitrit reduziert wird. Die Schmelze bleibt hierbei

[1]) N. Jahrb. Mineral. 1899, I, 65—66. — [2]) Patentbl. 20, 19.

dünnbreiig und die durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser von gebildetem Zinkoxyd getrennte Lösung enthält neben dem Nitrit nur Glaubersalz, welches aus der Lauge leicht durch Kristallisation entfernt werden kann. Das entstandene Zinkoxyd ist fast schwefelfrei und kann im Hüttenbetriebe gleich den gerösteten Erzen auf metallisches Zink verarbeitet werden. *Op.*

Maercker. Über die zulässige Menge von Perchlorat im Chilisalpeter[1]). — In der 12. Hauptversammlung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen berichtet der Verfasser über die neueren Erfahrungen über diesen Punkt. Zunächst besteht kein wesentlicher Unterschied in der Giftwirkung von Chlorat und Perchlorat auf Pflanzen, und man darf daher bei der alten Glühmethode bleiben, nach welcher die beiden genannten Verunreinigungen zusammen gefunden werden, nur sollte dann im Analysenattest korrekt der ermittelte Gehalt als Chlorat und Perchlorat angegeben werden. Zur Ausführung dieser Methode empfiehlt sich der Gilbertsche Ofen, in welchem sich leicht die notwendige Temperatur von 520° herstellen läfst, ohne daß ein Verlust von Chlorid zu befürchten ist, der bei unvorsichtigem Glühen sonst leicht eintritt. Auch ist bei Anwendung dieses Ofens der Zusatz von Mangansuperoxyd überflüssig, ein solcher von Alkalien jedoch noch beizubehalten. Die Versammlung nimmt einstimmig folgende Resolution an: 1. Perchlorat und Chlorat sind zusammen zu bestimmen; 2. der Gilbertsche Ofen wird zur Prüfung empfohlen; 3. ein Zusatz von Mangansuperoxyd ist überflüssig, ein solcher von Alkali jedoch vorläufig beizubehalten. — Persönlich berichtet der Verfasser über einen Fall von sicherer Perchloratvergiftung von Roggen, welcher als Nährsalz Chilisalpeter mit einem Gehalt von 1,6 Proz. Perchlorat erhalten hatte, ein Gehalt, der den bisher für unschädlich erklärten von 1,5 Proz. nur um 0,1 Proz. übertraf. Die Vergiftung wurde durch zufällige äußerst trockene Jahreszeit noch verstärkt, und der Verfasser schlägt daher vor, einen Gehalt von schon weniger als 1,5 Proz. Perchlorat im Chilisalpeter für bedenklich zu erklären. *Tl.*

T. C. Whitlock und C. E. Barfield. Entwässerung der Kristalle von Natriumphosphat[2]). — Verfasser haben die Bedingungen ermittelt, unter denen die genannten Kristalle ihr Kristallwasser, sowie ihr Konstitutionswasser verlieren. Bringt man das Salz sofort in die Temperatur des Dampfbades, so schmilzt es und seine Entwässerung erfordert 12 Stunden und mehr. Erwärmt man

[1]) Landw. Vers.-Stat. 52, 34—42. — [2]) Amer. Chem. J. 22, 214—215.

aber das Salz fünf bis zehn Minuten erst sehr mäßig und dann 15 Minuten bei 96°, so ist bei weiterem dreistündigen Erhitzen auf 150° ein Gewichtsverlust von 60,25 Proz. eingetreten, während man denselben Gewichtsverlust erhält, wenn man eine Stunde auf 170 bis 200° erhitzt. Die Menge des Kristallwassers ist 60,343 Proz. Um, nachdem in dieser Weise das Kristallwasser entfernt ist, das Konstitutionswasser zu bestimmen, muß man auf mindestens 230° erhitzen. Beim Erhitzen auf 300° oder noch rascher bei niedriger Rotglut verliert das getrocknete Salz sein Konstitutionswasser; bei 300° in einer Stunde. *Tr.*

R. V. Matteucci. Über Natriumbicarbonat auf den Vesuvlaven von 1895[1]. — Auf den Vesuvlaven von 1859 hat Scacchi Körner von Trona und Thermonatrit beobachtet. In einem Salzgemisch der Laven von 1895 hat der Verfasser ein Bicarbonat des Natriums gemischt mit Carbonat und anderen Salzen gefunden. In dem Salzgemenge wurden nachgewiesen HCl, H_2SO_4, CO_2 (als Carbonat und Bicarbonat), Na, K (Spur) und NH_3 (Spur). Da eine Trennung von Carbonat und Bicarbonat in diesem Gemenge nicht möglich ist, so ist nicht zu entscheiden, ob das Natriumsalz wirklich Trona ist. Nach der Meinung des Verfassers entstehen solche Salze aus der Einwirkung von Kohlensäure auf Natronhydrat, welches wieder als Sublimation aus fließenden Laven entstanden sein soll, woher auch die Kohlensäure stammt. *Tl.*

C. S. Dyer. Das Austreiben der Kohlensäure beim Erhitzen von Natriumdicarbonat[2]. — Nach Cowie zersetzt sich Natriumdicarbonat bei 50 bis 60°. Der Verfasser zeigt, daß dies nicht zutrifft, sondern daß Natriumdicarbonat bei 70 bis 80° Wasser abspaltet und dann erst die Entwickelung von Kohlensäure beginnt, welche bei über 120° lebhaft wird. *Tl.*

F. W. Traphagen u. W. M. Cobleigh. Notiz über Alkaliboden in Montana[3]. — Die Verfasser schildern die schädlichen Einflüsse des Alkaligehaltes auf die Vegetation in Montana. Man unterscheidet *„schwarzes Alkali“*, aus Na_2CO_3 bestehend, welches nach Hilgard schon bei einem Gehalt von 0,1 Proz. schädlich wirkt, und *„weißes Alkali“*, aus Na_2SO_4 bestehend, welches den osmotischen Prozeß der Nahrungsaufnahme bei den Pflanzen hindert, da es den Nährlösungen eine für die Aufnahme zu große Dichte verleiht. Solche, viele Fuß tiefe, Salzanreicherungen finden besonders in wasserarmen Gegenden statt, wo es an Feuchtigkeit

---

[1]) Zeitschr. Krist. 31, 400. — [2]) Pharm. J. [4] 9, 96. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 753—757.

fehlt, um die durch natürliche Felsverwitterung entstandenen löslichen Produkte fortzuspülen. Findet nun eine Bewässerung solcher Salzboden statt, so steigt die Salzlösung infolge der Kapillarität in die Höhe und es tritt durch Verdunstung an der Oberfläche eine Anreicherung von Natriumsulfat ein. Da eine durchgreifende Drainierung zu kostspielig, bleibt nur eine ökonomische oberflächliche Bewässerung zur Abhilfe dieser Übelstände übrig. *Tl.*

Max Adler. Herstellung von kristallisiertem Salmiak in direkter Verbindung mit dem Ammoniaksodaprozeß[1]). — Beim Ammoniaksodaprozeß entstehen zwei Endlaugen, die früher als nutzlos fortgegossen wurden, die sich aber zweckmäßig zur Ausbeutung von Salmiak verwenden lassen. Es ist dies 1. die nach Abtreibung von Ammoniak erschöpfte Brühe der Destillationskolonne, welche neben Ätzkalk, in gelöster und suspendierter Form, und Calciumcarbonat noch Calciumchlorid und unverbrauchtes Natriumchlorid enthält. Diese Lauge gelangt zur Absetzung von Ätzkalk und Calciumcarbonat in ein Klärgefäß und in die abgelassene Lösung wird zur Überführung des gelösten Ätzkalks in Carbonat Kohlensäure eingeleitet. Ein Überschuß davon ist zu vermeiden, damit kein saures Carbonat entstehen kann. Die Flüssigkeit wird filtriert und das Filtrat durch Eindampfen bis zu 32° Beaumé (heiß abgelesen) konzentriert, wodurch fast alles Natriumchlorid abgeschieden wird, während Calciumchlorid mit nur geringen Kochsalzmengen in Lösung bleibt. — 2. Die Lauge mit Ammoniumcarbonaten aus Apparaten, in denen das zum größten Teil durch Waschung von Ammoniak befreite saure Ammoniumcarbonat einem Röstprozesse unterworfen wird, wobei Umwandlung von $NaHCO_3$ in Na_2CO_3 geschieht und 1 Mol. CO_2 mit dem Rest von freiem oder gebundenem Ammoniak abgetrieben wird. Die Gasprodukte werden durch ein Kühlsystem zu einer Flüssigkeit von mindestens 20 g Ammoniak im Liter verdichtet. Beide Laugen sind jetzt zur Salmiakdarstellung fertig, welche glatt nach der Gleichung $CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NH_4Cl$ erfolgt. Um Verluste zu vermeiden, wird der Gehalt der Laugen jedesmal in einer Probe bestimmt, und die auf obige Gleichung berechneten Laugenmengen mit einem geringen Überschuß (3 bis 5 Proz.) an Chlorcalciumlauge zusammengegeben. Der ausgefällte kohlensaure Kalk wird mittels Kammerfilterpressen abfiltriert. Das Eindampfen der Salmiaklaugen geschieht in verbleiten Gefäßen,

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 201—203, 226—228.

welche durch Dampfheizschlangen erwärmt werden, bis zur Abscheidung einer Kristallhaut, worauf die Flüssigkeit in geeignete Kristallisationskasten abgelassen wird. Auffallend schöne Kristalle erhielt der Verfasser durch Zusatz einer Lösung von 0,01 g Kupfervitriol im Liter zu den resultierenden Mutterlaugen und Verdünnung auf das doppelte Volumen; die Kristalle waren bis 10 cm lang, von durchsichtiger Reinheit und großer Härte. Die Kristalle läßt man gut abtropfen, zentrifugiert, trocknet und sublimiert sie langsam. Der geringste Eisengehalt bewirkt, daß das ganze Produkt gelb bis blutrot geädert erscheint, ein Übelstand, der vermieden werden kann, wenn man dem Salmiak vor der Sublimation 20 bis 25 Proz. käufliches Superphosphat beimengt; man kann auch, um das Eisen in unlöslicher Form niederzuschlagen, mit gutem Erfolg Superphosphat der einzudampfenden Salzlauge zusetzen; da indessen die Auslaugung der Superphosphatrückstände in den Verdampfungsgefäßen umständlich ist, so ist das erste Verfahren vorzuziehen. *Tl.*

Louis Kahlenberg. Notiz über die Darstellung von metallischem Lithium [1]). — Der Verfasser stellt das Metall durch Elektrolyse einer Lithiumchloridlösung in einem gegen Lithium indifferenten Lösungsmittel dar. Eine konzentrierte Lösung von Lithiumchlorid in Pyridin wird ohne Anwendung eines Diaphragmas bei einer Kathodenstromdichte von 0,2 bis 0,3 Amp. für 100 qcm der Elektrolyse unterworfen, wobei eine Kohlenanode und eine Kathode aus Eisen verwendet werden. Als Kathode kann auch Platin dienen, nicht aber als Anode, wobei es aufgelöst würde. Das Lithium wird als silberweißes Metall abgeschieden, was gut als Vorlesungsversuch gezeigt werden kann. *Tl.*

Kalium.

Fr. Bohn. Zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid [2]). — Der Verfasser beschreibt eine abgeänderte Behandlungsart des nach dem Freseniusschen Verfahren erhaltenen Kaliumplatinchlorids, indem er dasselbe nach dem Verdunsten des Alkohols im Trockenschranke vom Filter mit siedendem Wasser in eine gewogene halbkugelförmige Glasschale und dieselbe nach dem Eindampfen und halbstündigem Erhitzen auf 130° wieder wägt. Auf diese Weise wird das lästige und zeitraubende Arbeiten mit gewogenem Filter umgangen und man erhält gute Zahlen. Beim

[1]) J. physic. Chem. 3, 602—603. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 348—350.

Lösen des Kaliumplatinchlorids in heißem Wasser bleibt auf dem Filter ein dunkler Rückstand von $PtCl_2$ zurück, dessen Menge indessen so gering ist, daß sie das Resultat nicht beeinflußt. *Tl.*

E. Wightman Bell. Die Bestimmung des Kalis[1]). — Zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid ist die vorhergehende Entfernung von Phosphorsäure, Schwefelsäure, den Erd- und Schwermetallen erforderlich, was der Verfasser auf folgendem Wege erreicht. 5 bis 10 g eines Düngemittels werden mit Wasser und etwas Salzsäure gut durchgekocht, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit einem großen Überschuß Baryumcarbonat eine halbe Stunde lang gekocht. Man filtriert und wäscht, nimmt einen aliquoten Teil des auf 500 ccm aufgefüllten Filtrates, versetzt ihn mit etwas Ammoniumoxalat, dampft zur Trockne und glüht. Der Rückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure und Platinchlorid eingedampft und das abgeschiedene Kaliumplatinchlorid wie gewöhnlich bestimmt. — Von Bodenproben nimmt man entweder die salzsaure Lösung oder man befeuchtet die Probe mit konzentrierter Schwefelsäure, glüht schwach, laugt aus und verfährt wie oben, ohne Zusatz von Ammoniumoxalat. Vegetabilien werden ebenso behandelt. *Tl.*

F. S. Shiver. Die Bestimmung des Kaliums als Perchlorat[2]). — Der Verfasser bespricht die Methode der Kalibestimmung mittels Platinchlorid, die zwar sehr exakt sei, doch großer Sorgfalt bedürfe und leicht zu hohe Resultate liefere, und die Perchloratmethode mit ihren Modifikationen, welche vorzügliche Resultate gibt; die Gegenwart von Magnesia stört dabei nicht, ebensowenig wie die von Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, welche vorher entfernt werden muß. Von den Darstellungsweisen der Überchlorsäure nach Schloesing und Perry, nach Caspari und nach Kreider[3]) ist die letztere die schnellste und einfachste, und die danach bereitete Säure enthält nur geringe Mengen eines in Alkohol unlöslichen Körpers, die zur Korrektur leicht ein für allemal ermittelt werden können. *Tl.*

Walter Maxwell. Bestimmung von Kalk, Kali und Phosphorsäure im Hawaiiboden, die wahrscheinlich für die unmittelbare Ernte verwendbar sind[4]). — Da sich aus den Versuchen des Verfassers ergibt, daß eine 1 proz. Asparaginsäurelösung dem Boden in 24 Stunden soviel Kalk, Kali und Phosphorsäure entzieht, als

---

[1]) Chem. News 79, 135—136. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 33—42. — [3]) Sill. Am. J. 49, 443; JB. f. 1895, S. 509, 2814. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 415—417.

demselben durch zehn Zuckerrohrernten verloren gehen, so ist der zehnte Teil der gewonnenen Analysenresultate diejenige Nährstoffmenge, die für eine Zuckerrohrernte verwendet werden. *Op.*

Ernst Jünger. Verfahren zur Herstellung hochprozentigen Chlorkaliums. [D. R.-P. Nr. 102075][1]. — Um Kalirohsalze, insbesondere die chlormagnesiumarmen sogenannten Sylvinite und Hartsalze auf hochprozentiges Chlorkalium zu verarbeiten, werden dieselben nach genügender Zerkleinerung mit Mutterlauge erhitzt, die Lauge abgesogen und möglichst schnell unter Rühren auf — 10° abgekühlt. Das ausgefallene Salzgemenge wird von der Mutterlauge getrennt und bildet nach dem Trocknen das fertige Produkt. Die Mutterlauge wird zu der nächsten Operation in die Lösekessel zurückgegeben. — Das neue Verfahren beruht also darauf, daß im Gegensatz zur langsamen Kristallisation ohne Bewegung und ohne intensives Abkühlen unter 0°, wobei durch eine Operation ein weniger hochgrädiges Chlorkalium infolge der gleichzeitigen Abscheidung von Natron- bezw. Magnesiasalzen erhalten wird und wodurch Decklaugen, welche später verdampft werden müssen oder in ihrer Beseitigung Schwierigkeiten hervorrufen, entstehen, durch intensives und schnelles Abkühlen unter 0° und unter Rühren sich direkt ein hochprozentiges Chlorkalium ausscheidet, während die Natron- und Magnesiasalze fast völlig in Lösung bleiben. *Op.*

Adolph L. Voege. Die elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat[2]. — Verfasser hat Versuche über die Elektrolyse von Kaliumchlorat angestellt mit Berücksichtigung der Einflüsse von Säure und Alkali, des Kathodenmaterials, der Stromdichte, der Säurekonzentration, der Temperatur und der Gegenwart von Salzen des Elektrodenmetalls. Die Strommessung geschah mittels eines Oettelschen Kupfervoltameters, wobei sich unaufgeklärte Unterschiede mit den in einem gleichzeitig eingeschalteten Knallgasvoltameter gefundenen Gasmengen ergaben. In dem Kupfervoltameter waren infolge des Säurezusatzes die aufgelösten Kupfermengen größer, als die abgeschiedenen, weshalb das Mittel aus beiden Bestimmungen zur Berechnung des Reduktionswertes benutzt wurde. Der Gehalt an gebildetem Chlorid wurde durch Titration mit Silbernitrat bestimmt. Die Resultate waren folgende. 1. Die Reduktion ist in saurer Lösung größer, als in alkalischer. 2. Die Reduktion wird durch die Natur des Kathodenmetalls beeinflußt, und zwar ist sie größer bei Zink-, als bei Cadmium-, und bei Cadmium größer als bei Platinelektroden. 3. Mit abnehmender Stromdichte

[1]) Patentbl. 20, 314—315. — [2]) J. physic. Chem. 3, 577—601.

bleibt der Reduktionswert bei Anwendung von Cadmiumkathoden fast konstant, von Zink- und Platinkathoden wächst er stark. 4. Die physikalische Beschaffenheit der Kathoden (Zinkkathoden) beeinflußt die Reduktion. 5. Steigende Temperatur befördert die Reduktion. 6. Das Maximum der Reduktion ist für Schwefelsäure bei einer Stärke von 1,5-normal erreicht. 7. Abnehmende Stromdichte vermehrt die Reduktion. 8. An der Anode findet in Zink-, Cadmium- und Platinzellen keine Reduktion statt, alles daran gefundene Chlorid stammt aus der Wirkung der Säure und aus der Diffusion von der Kathode her. 9. Zinksalz [$Zn(OK)_2$] entsteht durch sekundäre Reaktion von elektrolytisch gebildetem Kaliumhydrat auf die Zinkkathode; der dabei frei werdende Wasserstoff wirkt reduzierend und gestattet eine Reduktionsausbeute bis zu 100 Proz. und mehr. 10. Kupfer wird von Schwefelsäure in Gegenwart von Kaliumchlorat leicht gelöst, und es resultiert ein äquivalenter Wert an Kaliumchlorid. 11. Die durch Kupfer verursachte Reduktion ist etwa viermal so groß, als die durch Zink für äquivalente Mengen. *Tl.*

Döllner. Die Explosion der Chloratwerke United Alkali Works in St. Helens [Kurtz Chlorate Raffinery][1]. — Der Verfasser schildert die außerordentlich heftige Explosion der United Alkali Works, welche zugleich die Zerstörung der benachbarten Schwefelsäurefabrik und der nahe liegenden Gasanstalt im Gefolge hatte. Über die Ursachen der Explosion, welche durch die Entzündung eines Chloratgefäßes eingeleitet wurde, sind lediglich Vermutungen aufgestellt worden. Nach der Ansicht des Verfassers ist durch den Brand des Chloratvorratraumes eine Weißgluthitze in demselben entstanden, so daß die Gesamtmenge von 156 t Kaliumchlorat, welches bei 400° den ersten Sauerstoff entwickelt, bei höherer Temperatur jedoch erst den Sauerstoff aus dem gebildeten Perchlorat abgibt, mit einem Male zum völligen Zerfall gebracht wurde, wobei schätzungsweise $1^3/_4$ Millionen Kubikfuß Sauerstoff plötzlich frei geworden sind. Dies gewaltige Gasvolumen, durch Hitze noch vermehrt, erklärt die Heftigkeit der Explosion. Als Explosionsverhütungsmaßregeln für Chloratwerke empfiehlt der Verfasser Feuersicherheit sämtlicher Fabrikräume, Verwendung von unverbrennlichem Packmaterial und von eisernen statt hölzernen Kühlgefäßen, ferner gesetzliche Regelung über den Maximalvorrat an Chlorat, welches von den Werkstätten räumlich getrennt aufzubewahren ist. *Tl.*

[1]) Chem. Ind. 22, 443—444.

Berthelot. Über die Explosion von Kaliumchlorat[1]. — Das Kaliumchlorat ist eine endothermische Verbindung, wenn man es entstanden denkt aus Sauerstoff und Kaliumchlorid, denn die umgekehrte Reaktion $KClO_3 = KCl + O_3$ liefert ... + 11,9 Kal. und entwickelt 33,5 Liter Sauerstoff, für 1 g also 97 kal. und 273 ccm O. Man kann es indessen nicht zu den explosiven Körpern zählen, da es unter dem Einflusse fortschreitender Erhitzung nicht detoniert, obgleich es sich schnell und unter Temperatursteigerung zersetzt, welche bis zur Weißglut steigt, wenn in einer auf freiem Feuer erhitzten Retorte mit 100 oder mehr Grammen operiert wird. Das Kaliumchlorat läßt sich bei gewöhnlichem Druck in einem offenen Gefäß und in einem indifferenten Gase zur Explosion bringen, ähnlich wie Pikrinsäure, wenn man es plötzlich in ein vorher auf eine die Zersetzungstemperatur stark übersteigende Temperatur erhitztes Gefäß bringt, und zwar in einer Menge, die so gering gehalten wird, daß sie das Gefäß nicht beträchtlich abkühlen kann. Wie ferner die Explosion von Pikrinsäure in einer Atmosphäre von Luft oder Sauerstoff erleichtert wird, so wird auch die Detonation von Kaliumchlorat befördert, wenn man es in einer Kohlenwasserstoffflamme erhitzt, indem der frei werdende Sauerstoff sich teils mit dem Kohlenstoff, teils mit dem Wasserstoff verbindet und so eine neue Wärmeentwickelung hervorruft. Auf die Anwesenheit brennbarer Gase ist auch die gewaltige Explosion der United Alkali Works in London (s. vorst. Ref.) zurückzuführen, wo die durch brennende Holztonnen erzeugten brennbaren Gase die Explosion erleichterten. *Tl.*

G. Lunge. Zwei auffällige Explosionen[2]. — Aus Kaliumchlorat entwickelter Sauerstoff war in einem mit Wasser erfüllten Gasometer aufgefangen worden und hatte eine heftige Explosion ergeben. Der Gasometer hatte vorher zum Auffangen von Acetylen gedient und das Sperrwasser war unerneuert geblieben. Wahrscheinlich haben die im Wasser gelösten Acetylenmengen die Veranlassung zur Explosion geliefert. — In der Fabrik von St. Helens ist eine sehr gewaltige Explosion von Kaliumchlorat erfolgt, deren Ursache zunächst unerklärlich ist. *Hz.*

C. A. Lobry de Bruyn. Die Explodierbarkeit des reinen Kaliumchlorats[3]. — Die von Lunge[4] erwähnte Explosion von Kaliumchlorat ist ein Beweis dafür, daß endothermische Verbindungen, die bei ihrer Zersetzung Gase entwickeln, durch ge-

---

[1] Compt. rend. 129, 926—929. — [2] Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 537. — [3] Daselbst, S. 633. — [4] Siehe vorstehendes Referat.

nügend starke Zündladungen direkt zur Explosion gebracht werden können. *Hs.*

W. H. Sodeau. Über die Zersetzung der Chlorate mit besonderem Bezug auf die Entwickelung von Chlor und Sauerstoff[1]. — Einige Chlorate geben beim Erhitzen fast all ihr Chlor ab, andere nicht. Nach Schulze entsteht bei der Zersetzung von Chloraten Chlorid und Sauerstoff, welcher in statu nascendi auf das Chlorid einwirkt, während nach Spring und Prost Oxyd, Chlor und Sauerstoff entsteht, wobei das Chlor wieder mehr oder weniger absorbiert wird. Nach dem Verfasser besteht nun noch die Möglichkeit, daß beide Prozesse sich gleichzeitig abspielen, oder daß Chlorid und Oxyd einen Gleichgewichtszustand in der Einwirkung von Chlor und Sauerstoff darstellen. Der Verfasser hat mit Kaliumchlorat und Baryumchlorat Versuche unter verschiedenem Drucke angestellt. Während Kaliumchlorat kein Chlor abgibt, tut dies Baryumchlorat bei verschiedenen Drucken in wechselnden Mengen bis zu 0,705 Proz. Es finden dabei zwei Reaktionen zu gleicher Zeit statt: 1. die exothermische, das ist Zersetzung in Chlorid und Sauerstoff, und 2. die endothermische, das ist Zersetzung in Oxyd, Chlor und Sauerstoff. Eine Einwirkung zwischen Chlorid und Sauerstoff oder zwischen Oxyd und Chlor findet nicht statt. Starke Temperaturerhöhung begünstigt die endothermische Reaktion. *Tl.*

D. Tommasi. Lichterscheinungen, durch Einwirkung gewisser Ammoniumsalze auf geschmolzenes Kaliumnitrit hervorgebracht[2]. — Wirft man auf geschmolzenes Kaliumnitrit einen Kristall von Ammoniumchlorid, so kreist derselbe in Form einer Kugel auf der Oberfläche des Nitrits herum, wird glühend, entflammt und verschwindet mit einem schwachen Knall, ähnlich wie ein Stück Kalium, welches man auf Wasser wirft. Bei Anwendung von Ammoniumsulfat ist die Lichterscheinung noch intensiver; Ammoniumnitrat wirkt noch heftiger. Streut man gepulvertes Ammoniumnitrat auf geschmolzenes Kaliumnitrit, so entstehen auf der Oberfläche eine Reihe phosphorescierender Punkte. Bei Anwendung eines Kristalls von Ammoniumnitrat bildet sich sofort eine glühende Kugel, welche von einem phosphorescierenden Ringe umgeben ist und nach einigen Sekunden unter Bildung einer violetten Flamme zerplatzt. *Tl.*

Seton und Stevenson. Die Gegenwart von Kaliumnitrit

---

[1]) Chem. News 80, 8. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 534—535; Compt. rend. 128, 1107—1109.

in Braunpulverrückständen, wenn das Pulver in der Luft und bei gewöhnlichem Drucke verbrannt wird[1]. — Während Schwarzpulverrückstände zu 98 Proz. aus einem Gemisch von Kaliumcarbonat, -sulfat und -sulfid bestehen, und Nitrat und Nitrit nur in Spuren enthalten, ist die Zusammensetzung der Rückstände von Braunpulver eine ganz andere. Die Analyse eines solchen Rückstandes ergab:

K_2CO_3	61,96 Proz.
K_2SO_4	26,18 „
KNO_3	6,17 „
SiO_2 und andere in Wasser unlösliche Substanzen	5,8 „
	100,11 Proz.

Tl.

Baptist Moog. Verfahren zur gleichzeitigen Reinigung und Anreicherung roher Pottaschelaugen auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 104910][2]. — Die rohen Pottaschelaugen, wie solche z. B. aus den Schlempekohlen der Rübenzucker- und Spiritusfabrikation gewonnen werden, werden in der Kathodenkammer eines elektrolytischen Apparates unter Verwendung einer geeigneten Kalisalzlösung als Anodenlauge dem elektrischen Strome ausgesetzt, um sie so mit Kalihydrat oder aber durch Einleiten von Kohlensäure in die Kathodenlauge mit kohlensaurem Kalium anzureichern und hierdurch zugleich eine Abscheidung der die Lauge verunreinigenden Salze zu bewirken. *Op.*

Rubidium. Cäsium. Thallium.

J. Formanek. Über die Verarbeitung des Lepidoliths[3]. — 100 kg fein gepulverten mährischen Lepidoliths wurden zur Gewinnung von Cäsium und Rubidium in eisernen Pfannen mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, in Bleipfannen eingedampft, mit Wasser aufgenommen und die sich ausscheidenden Alaune von Kalium, Cäsium und Rubidium mehrmals umkristallisiert. Man fällte mit Barythydrat, entfernte den Überschuß davon sowie den Hauptteil der Tonerde durch Kohlensäure und dampfte die mit Oxalsäure neutralisierte Lösung bis zur beginnenden Kristallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich der Hauptteil des Kaliums aus. Der Rest desselben, sowie Cäsium und Rubidium wurden durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt. *Tl.*

---

[1]) Chem. News 80, 221. — [2]) Patentbl. 20, 785. — [3]) Österr. Chemikerzeit. 2, 309—312; Ref. Chem. Centr. 70, II, 11—12.

Edmund Graefe und Moritz Eckardt. Über die Darstellung von Cäsium aus seinem Carbonate [1]). — Die Verfasser haben das Winklersche Verfahren in größerem Maßstabe zur Darstellung von Alkalimetallen, besonders von Rubidium und Cäsium, mit gutem Erfolge benutzt. Die Reduktion der Carbonate mittels Magnesium verläuft nach der Gleichung $\overset{I}{R}_2CO_3 + 3\,Mg = 2\,\overset{I}{R} + 3\,MgO + C$. Ungefähr 30 g des nach vorstehender Gleichung zusammengesetzten Gemisches wurden in einem Eisenrohr durch einen Verbrennungsofen nach und nach auf helle Rotglut erhitzt, und die entstehenden Metalldämpfe durch einen Wasserstoffstrom in den kälteren Teil des Rohres transportiert, wo sie sich verdichteten und in silberhellen Kugeln in das vorgelegte Paraffinbad tropften. Die Ausbeute war bei gut getrockneten Materialien fast quantitativ. Die Bildung von Wasser durch Reduktion von dem Rohre anhaftendem Fe_2O_3 wird durch vorhergehendes Ausglühen desselben im Wasserstoffstrome vermieden. Die Verfasser fanden, entgegen den Resultaten Winklers, daß Rubidium leichter als Kalium, und Cäsium wieder leichter als Rubidium reduziert erhalten wird, und bestätigen damit Beketows Behauptung, daß die Reduzierbarkeit der Alkalimetalle mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Die Verfasser stellen eine Neuprüfung der Eigenschaften von Rubidium und Cäsium in Aussicht. *Tl.*

Hugo Erdmann und A. E. Menke. Neue Methode zur Darstellung von Cäsium [2]). — Nach den Gleichungen $2\,CsAl(SO_4)_2 . 12\,H_2O + 3\,Ba(OH)_2 . 8\,H_2O = Cs_2SO_4 + 2\,Al(OH)_3 + 3\,BaSO_4 + 48\,H_2O$ und $Cs_2SO_4 + Ba(OH)_2 . 8\,H_2O = 2\,CsOH + BaSO_4 + 8\,H_2O$ wird Cäsiumalaun zunächst in Cäsiumsulfat und dann in Cäsiumhydrat übergeführt, wobei die Lösungen möglichst konzentriert gehalten werden. Die resultierende Cäsiumhydratlauge wird im Silbertiegel zur Trockne gedampft, der Rückstand geglüht, zerkleinert und mit der Hälfte seines Gewichtes reinen Magnesiumpulvers gemischt in einer schmiedeeisernen Röhre im Wasserstoffstrome über einem Verbrennungsofen erhitzt. Das abwärts gebogene Ende des Eisenrohres taucht zu 2 cm in flüssiges Paraffin und ein Büschel von Klavierdraht im Winkel des Rohres verhindert etwaiges Herausfallen der Mischung. Die Erhitzung geschieht allmählich bis zur Rotglut und der Wasserstoffstrom wird fortwährend reguliert, so daß in der Minute höchstens 80 bis 100 Blasen auftreten. Durch andauerndes Klopfen mit einem

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 158—160. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 259—262.

Eisenstab sammelt sich das flüssige Cäsium an und tropft in das Paraffinbad ab. *Tl.*

A. E. Menke. Das spezifische Gewicht des Cäsiums[1]). — Setteler hat das spezifische Gewicht des Cäsiums zu 1,88 gefunden. Der Verfasser hat mit größeren Mengen durch mehrere Destillationen gereinigten und spektroskopisch geprüften Cäsiums die Bestimmungen wiederholt. Mengen von 4 g wurden in Wasserstoff und unter geschmolzenem Paraffin gewogen und ergaben ein spezifisches Gewicht von 2,3996 bis 2,4004, woraus sich ein Atomvolumen von 55,3 berechnet, eine Zahl, die mit der Beketoffschen übereinstimmt. Damit würde das Cäsium in der Reihenfolge zwischen Kalium und Rubidium zu stehen kommen, doch hält der Verfasser die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes von Rubidium nicht für korrekt und stellt eine Neubestimmung in Aussicht. *Tl.*

R. F. Weinland und O. Köppen. Über fluorierte saure Jodate und über ein fluoriertes Cäsiumperjodat[2]). — Weinland und Lauenstein haben früher[3]) über fluorierte saure Jodate berichtet, die durch Einwirkung von Flußsäure auf Alkalijodate entstehen, und die betreffenden Verbindungen des Kaliums und Rubidiums näher beschrieben. Perjodate ließen sich hingegen nicht fluorieren. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß Cäsiumsalze sich anders verhalten, daß in Cäsiumperjodat, JO_4Cs, zwar kein Sauerstoff durch Fluor ersetzbar ist, daß sich aber Fluorwasserstoff unter Aufrichtung doppelt an das Jod gebundener Sauerstoffatome daran anzulagern imstande ist. *A. Über fluorierte saure Jodate. 1. Cäsiumtetrafluordijodat,* $JO_2Fl_2Cs.JO_2Fl_2H.H_2O$. Man erhält es aus Lösungen von Cäsiumdijodat, Cäsiumtrijodat, Cäsiumtrijodat + 2 Mol. Jodsäure, in Flußsäure von 20 bis 60 Proz. immer in guter Ausbeute, während das normale fluorierte Jodat JO_2Fl_2Cs durch Lösen von $CsJO_3$ + 1 Mol. $CsFl$ in 15 proz. Flußsäure entsteht. Das Tetrafluordijodat enthält Jod, Cäsium und Fluor stets im Verhältnis 2:1:4, doch bilden sich zweierlei Kristalle: prismatische mit höherem Wassergehalt, wenn es aus verdünnter (20 bis 30 proz.), plattige Kristalle, wenn es aus starker (40 bis 60 proz.) Flußsäure auskristallisiert. Das Salz mit konstantem Gehalt von 2 Mol. Kristallwasser erhält man daraus durch Umkristallisieren aus 60 proz. Flußsäure als teils dicke sechsseitige, teils dünne plattenartige Kristalle, bei schnellem

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 420—421. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 256—265. — [3]) Daselbst 20, 30; dieser JB., S. 413.

Abkühlen jedoch in mikrokristallinischer Form. Vom Rubidium existiert ein analog zusammengesetztes saures Salz, während vom Kalium und Ammonium nur die normalen Fluorjodate bestehen. Ein fluoriertes Cäsiumtrijodat konnte nicht erhalten werden. Das oben beschriebene Fluordijodat enthält sein Kristallwasser nur lose gebunden, es verwittert schnell an der Luft, wobei es auch Flußsäure verliert, ohne indessen seine Gestalt zu verändern. — *2. Rubidiumtetrafluordijodat*, $JO_2Fl_2Rb.JO_2Fl_2H.2H_2O$, entsteht nur aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Rubidiumfluorid wenigstens 2 Mol. Jodsäure enthalten und bei Anwendung von mindestens 40proz. Flußsäure, was auch der Stellung des Rubidiums zwischen Kalium und Cäsium entspricht. Das Salz bildet plattige Kristalle und gleicht dem Cäsiumsalz im Aussehen. — *B. Über ein fluoriertes Cäsiumperjodat*, $2JO_4Cs.3HFl.H_2O$. Aus einer bei mäßiger Wärme erhaltenen Lösung von Cäsiumperjodat, JO_4Cs, in 60proz. Flußsäure scheidet sich bei ganz langsamem Erkalten ein Salz obiger Formel in reichlicher Menge ab, welches sich aus Flußsäure gleicher Konzentration umkristallisieren läßt und farblose, glasglänzende, spitzige, an der Luft verwitternde Prismen darstellt. In Wasser löst es sich schwer unter Zersetzung zu einer stark sauren Flüssigkeit und konzentrierte Schwefelsäure entwickelt aus dem Salze Flußsäure. Auf die von den Verfassern aufgestellten Konstitutionsformeln sei hier nur verwiesen. *Tl.*

Philip E. Browning und George P. Hutchins. Die Bestimmung des Thalliums als Chromat [1]). — Crookes hat gezeigt [2]), daß Bichromatlösung aus einer alkalischen Thallosalzlösung ein neutrales, sehr schwer lösliches Chromat ausfällt, und hat diese Reaktion zur rohen Trennung des Thalliums vom Cadmium benutzt [3]). Die vorliegende Arbeit sollte prüfen, ob sich diese Reaktion auch zu einer quantitativen Bestimmungsmethode anpassen ließ. Es wurde zunächst eine Lösung von 10 g Thallonitrat in 1 Liter Wasser hergestellt, deren Thalliumgehalt noch besonders nach der Baubignyschen Methode [4]) durch Ausfällung als Thallojodid bestimmt wurde. Aliquote Teile dieser Lösung wurden mit einigen Tropfen Kalium- oder Ammoniumcarbonatlösung alkalisch gemacht und dann bei 70 bis 80° mit einer abgemessenen Bichromatlösung von bekanntem Gehalt an Bichromat versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach dem Absitzen und Abkühlen filtrierte

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 380—383; Sill. Am. J. [4] 8, 460—462. — [2]) Chem. News 8, 255. — [3]) Daselbst 7, 145. — [4]) Daselbst 64, 239; JB. f. 1891, S. 2498.

man das unlösliche Thallochromat über Asbest im Goochtiegel und trocknete über kleiner Flamme bis zur Gewichtskonstanz. In den Filtraten schlug sich selten noch nach dem Eindampfen etwas Thallochromat nieder, doch betrug dessen Menge höchstens einige Zehntelmilligramme. Bei anderen Versuchen wurde das Thallium volumetrisch bestimmt, indem man die im Filtrat vom Thallocarbonat vorhandene Menge an überschüssig zugesetztem Bichromat nach einer früher beschriebenen Methode der Verfasser bestimmte. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit überschüssiger titrierter Lösung von arseniger Säure versetzt, stehen gelassen, bis der Farbenumschlag von Gelb zu Bläulichgrün die erfolgte Reduktion der Chromsäure anzeigte, mit Kaliumbicarbonat deutlich alkalisch gemacht und die überschüssige arsenige Säure mit Jodlösung zurücktitriert. Die Analysenergebnisse beider Versuchsreihen zeigen gute Resultate. *Tl.*

Beryllium. Magnesium.

Louis Liebmann. Verfahren zur Darstellung von Beryllium. [D. R.-P. Nr. 101396][1]). — Berylliumverbindungen, z. B. Beryllerde oder Chrysoberyll, werden in Gegenwart einer Fluorverbindung, z. B. von Fluorcalcium, und zweckmäßig auch einer Halogenverbindung der Alkalien oder Erdalkalien durch den elektrischen Strom auf Weißglut erhitzt, wobei an der Kathode metallisches Beryllium abgeschieden wird. *Op.*

Louis Liebmann. Verfahren zur Darstellung von Beryllium. [D. R.-P. Nr. 104632, Zusatzpatent zu Nr. 101326][2]). — Durch Zusatz anderer Metalle (Kupfer, Silber, Zink) oder ihrer reduzierbaren Verbindungen zu dem Reaktionsgemisch des Hauptpatentes wird zunächst eine Berylliumlegierung und durch fortgesetzte Anreicherung unter Entfernung des beigemengten Metalles reines Beryllium dargestellt. *Op.*

F. Lebeau. Untersuchungen über das Beryllium und seine Legierungen[3]). — Die Resultate dieser Arbeit sind früher anderswo veröffentlicht[4]). *Tl.*

Martha Austin. Die Ammoniumdoppelphosphate von Beryllium, Zink und Cadmium in analytischer Beziehung[5]). — Es ist nicht möglich, Beryllium durch Fällen von Berylliumsalz-

---

[1]) Patentbl. 20, 193. — [2]) Daselbst, S. 816. — [3]) Ann. chim. phys. 16, 457—503. — [4]) JB. f. 1895, S. 751; f. 1897, S. 787; f. 1898, S. 596—598. — [5]) Sill. Am. J. [4] 8, 206—216; Zeitschr. anorg. Chem. 22, 207—220.

lösungen mit Phosphorsalz oder Ammoniumphosphat in Gegenwart von Ammoniumchlorid und Glühen des Niederschlages als Pyrophosphat genau zu bestimmen. Dagegen kann man in Gegenwart passender Mengen von Ammoniumchlorid (10 bis 20 g auf 100 bis 200 ccm Lösung) und Überschuß des löslichen Phosphats ein Ammoniumzinkphosphat von der theoretischen Zusammensetzung erhalten, welches beim Glühen in Pyrophosphat übergeht. Diese Methode kann demnach zur *genauen* Bestimmung von *Zink* dienen. — *Cadmium* kann mit Genauigkeit als Pyrophosphat bestimmt werden, wenn man die Fällung der Cadmiumlösung mit Phosphorsalz in Gegenwart passender Mengen von Ammoniumchlorid (10 g auf 100 ccm) vornimmt und die Flüssigkeit einige Stunden vor dem Filtrieren stehen läßt. Man erhält in dieser Weise die ganze Cadmiummenge als einen schön kristallinischen Niederschlag vom Ammoniumcadmiumphosphat von theoretischer Zusammensetzung. Die angegebenen Versuchsbedingungen müssen sorgfältig eingehalten werden. Weder freie Säure noch freies Ammoniak darf vorhanden sein. *Tl.*

Edward G. Bryant. Verdrängungen von Metallen durch Magnesium [1]). — Verfasser hat Versuche angestellt, um die Äquivalente an Zink, Blei und Silber zu bestimmen, welche durch Magnesium abgeschieden werden. Die erhaltenen Resultate zeigen erhebliche Abweichungen voneinander; da unter den verschiedenen eingehaltenen Bedingungen der abgeschiedene Wasserstoff in wechselndem Betrage voneinander abweicht. Nur beim Tropfen von Silbernitratlösung auf Magnesiumspäne wird ein dem theoretischen entsprechendes Resultat erhalten; in einem Falle wurde unter diesen Umständen der theoretische Wert nicht unbeträchtlich überschritten. *Ds.*

Edward G. Bryant. Einwirkung von metallischem Magnesium auf Wasser [2]). — Die Literatur über diesen Gegenstand enthält ziemlich widersprechende Angaben. Das vom Verfasser verwendete Magnesium des Handels enthielt mit einer Ausnahme Eisen, Spuren von Zink, Aluminium und Calcium. Die quantitative Untersuchung einer Probe ergab 1,77 Proz. Eisen, 0,3 Proz. Calcium. Das bei der Einwirkung von Magnesium auf Wasser erhaltene Gas ist reiner Wasserstoff. Bei der Explosion desselben mit Sauerstoff konnte keine Spur Kohlendioxyd gefunden werden. Calcium konnte in der erhaltenen alkalischen Lösung nicht nachgewiesen werden. Durch Bestimmung des Magnesiums in der Flüssigkeit konnte roh die

[1]) Chem. News 79, 75—76. — [2]) Daselbst 80, 211—212.

Löslichkeit des Mangnesiumoxyds in Wasser zu 1 Tl. in 225 Tln. Wasser bestimmt werden. Gewisse Neutralsalze, wie besonders Natriumsulfat, verursachen eine weit stärkere Einwirkung, wobei die Wasserstoffentwickelung drei- bis viermal so groß wird. Alkohol ist von keinerlei Wirkung. Nach angestellten Versuchen ist der in Wasser gelöste Sauerstoff (oder andere Gase) auf die Reaktion ohne Einfluß. *Dz.*

D. Tommasi. Einwirkung des Magnesiums auf Salzlösungen [1]). — Magnesiumband greift reines Wasser in der Kälte nicht an. Wohl aber entwickelt es Wasserstoff unter Bildung von Magnesiumhydroxyd oder Fällung anderer Oxyde in Lösungen von KCl, $NaCl$, $LiCl$, $CoCl_2$, $FeCl_3$, $CrCl_3$, $FeSO_4$, $MnSO_4$. Nicht angegriffen wird Magnesium in Lösungen von $CaCl_2$, $MgCl_2$, wenig in solchen von $SrCl_2$ und $BaCl_2$. Aus Chlorammoniumlösungen wird Ammoniak entwickelt, aus Lösungen vieler Schwermetallsalze das Metall gefällt. Auffällig ist, daß Lösungen von Ferrichlorid nicht zu Ferrochlorid reduziert werden, sondern daß nur Ferrihydroxyd, basisches Ferrichlorid, Wasserstoff und Magnesiumchlorid entstehen. Auch Chromichlorid wird nicht reduziert. *Bdl.*

George Lemoine. Wirkung des Magnesiums auf seine Salzlösungen [2]). — Beim Eintragen von Magnesium in die Lösung seiner Salze (Chlorid, Acetat, Sulfat, Nitrat) erfolgt Wasserstoffentwickelung, welche bei konzentrierter Lösung (9 Cl auf 1 Liter) und Verwendung von gepulvertem Magnesium äußerst lebhaft ist. Es bildet sich hierbei fast nur Magnesiumoxyd nach der Gleichung: $MgCl_2 + mMg + mH_2O = MgCl_2 + mH_2 + mMgO$. Die Reaktion hört nach einiger Zeit auf, weil das Reaktionsprodukt (Oxydhydrat oder basisches Salz) den Kontakt des Magnesiums mit der Flüssigkeit aufhebt. Wird die Flüssigkeit filtriert und das Filtrat mit neuen Mengen Magnesium in Berührung gebracht, so beginnt die Wasserstoffentwickelung sofort wieder. Die Lösungen des Chlorids und Acetats werden durch die Reaktion nur unbedeutend beeinflußt, die Kontaktwirkung dieser Salze ist daher eine sehr gute. Beim Sulfat tritt dagegen eine teilweise Fällung der Schwefelsäure als basisches Salz ein. Zur Erklärung der Kontaktwirkung der Salze wird angenommen, daß anfangs eine, wenn auch schwache, teilweise Zersetzung in Magnesia und Säure eintritt. Das durch die Einwirkung der letzteren auf das Magnesium gebildete Magnesiumchlorid bleibt vorerst als Oxychlorid in Lösung und zersetzt sich später unter Abscheidung der Magnesia. Das

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 885—887. — [2]) Compt. rend. 129, 291—294.

gebildete Magnesiumchlorid wirkt ebenso wie das ursprüngliche, so daß eine Art Kreisprozeß vorliegt. Versuche mit Aluminium ergaben ähnliche Resultate, dagegen sind Zink und Kobalt auf konzentrierte Lösungen ihrer Chloride ohne Wirkung. *Dz.*

William French. Die Einwirkung von Wasser auf Magnesium [1]). — Bezugnehmend auf die Angaben von Bryant (S. 602) weist der Verfasser darauf hin, daß eine Eigentümlichkeit des bei der Einwirkung von Wasser auf Magnesium freiwerdenden Gases die ist, daß es mit einer eigentümlich grünen Flamme verbrennt; er wirft die Frage auf, ob nicht Spuren eines Hydrids sich gebildet haben konnten. *Dz.*

William French. Über ein mögliches Magnesiumhydrid. [Vorläufige Notiz] [2]). — Durch Einwirkung von kaltem Wasser auf Magnesium entstandener Wasserstoff verbrennt mit eigentümlich grüner Flamme. In einem schwächeren Grade wird diese Grünfärbung beobachtet, beim Verbrennen des bei der Einwirkung von Salzsäure auf Magnesium entwickelten Gases. Das Gas gibt mit Silbernitrat einen sehr geringen schwarzen Niederschlag, der noch nicht näher untersucht wurde. Wird in die Flamme des Gases ein kalter Porzellanscherben gehalten, so nimmt die Flamme eine schöne, grüne Färbung an und mit dem Spektroskop konnte ein grünes Band beobachtet werden, welches aussah, wie wenn es von Magnesium herrühren würde. Wurde der Porzellanscherben nicht zu lange drinnen gelassen, so bemerkte man einen Metallspiegel, welcher sehr rasch unter Weißfärbung sich oxydiert. Die Versuche werden fortgesetzt, um die Substanz, welche möglicherweise ein Hydrid des Magnesiums ist, zu isolieren. *Dz.*

W. Eidmann. Über die Einwirkung von Magnesium auf stickstoffhaltige Verbindungen [3]). — Das Magnesium hat die Eigenschaft, fast allen stickstoffhaltigen Verbindungen, sowohl anorganischen wie organischen, in der Rotglut den Stickstoff unter Bildung von *Magnesiumnitrid* zu entziehen. Wird Siliciumstickstoff mit überschüssigem Magnesium bei Lichtabschluß erhitzt, so erfolgt unter heftigem Erglühen eine Umsetzung zu Silicium (bezw. Silicium-Magnesium) und Magnesiumnitrid; das Reaktionsprodukt gibt mit Wasser reichliche Ammoniakentwickelung und mit Salzsäure ein Gemenge von Wasserstoff und Siliciumwasserstoff. Analog verhält sich auch Borstickstoff. Bei folgenden organischen Verbindungen wurde die Einwirkung des Magnesiums untersucht: Cyan, Cyanwasserstoff, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Anilin, Acet-

[1]) Chem. News 80, 254. — [2]) Daselbst, S. 261. — [3]) J. pr. Chem. 59, 1—22.

anilid, Nitrobenzol, Pyridin, Chinolin und Carbazol. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß die Dämpfe der betreffenden Verbindungen, nach Vertreibung der Luft, über rotglühendes Magnesium geleitet wurden. Die erhaltenen Produkte enthielten neben Kohle reichliche Mengen Magnesiumnitrid. Bei den Substanzen, welche den Stickstoff in Form der Cyangruppe enthalten, hatte außer der Bildung von Magnesiumnitrid noch eine solche von Magnesiumcarbid stattgefunden. Es wurden weiter Versuche angestellt über die Einwirkung des Magnesiums auf verschiedene Metallcyanide. Bei Verwendung von Baryumcyanid verläuft die Reaktion der Hauptsache nach derart, daß zunächst das Magnesium dem Baryumcyanid den Stickstoff entzieht unter Bildung von Magnesiumnitrid, während das Baryum mit dem Kohlenstoff verbunden bleibt als Baryumcarbid: $Ba(CN)_2 + 3 Mg = BaC_2 + N_2Mg_3$. Die Cyanide scheiden sich nach ihrem Verhalten beim Erhitzen mit Magnesium in drei Gruppen: 1. Die bei Rotglut beständigen Cyanide des Baryums, Calciums, Strontiums, Kaliums und Natriums reagieren mit Magnesium am Anfang der Rotglut ohne Explosion unter keiner bezw. verhältnismäßig schwacher Verpuffung und unter lebhaftem Erglühen. Das Reaktionsprodukt besteht im wesentlichen aus Magnesiumnitrid und Metallcarbid. 2. Die bei Rotglut sich zersetzenden Cyanide des Zinks, Cadmiums, Nickels, Kobalts, Bleies und Kupfers werden von Magnesium unter heftiger Glüherscheinung und schwacher Explosion dissoziiert. Die wesentlichen Bestandteile des Reaktionsproduktes sind Magnesiumnitrid, Metall und Kohle. 3. Die schon unter Rotglut sich zersetzenden Cyanide des Silbers und Quecksilbers zerfallen zum großen Teile zuerst in Metall und Cyan, auf welches das Magnesium einwirkt unter heftiger Explosion und starkem Erglühen. Der Rückstand enthält neben Metall und Kohle wieder Magnesiumnitrid in beträchtlicher Menge. — Die Bildung der Carbide aus den Cyaniden unter Entziehung des Stickstoffs durch Magnesium spricht dafür, daß in den angegebenen Carbiden die Kohlenstoffatome sich in gegenseitig dreifacher Bindung befinden. Die Beobachtungen von Moissan, wonach die Carbide der Alkalimetalle durch die Hitze in Metall und Kohlenstoff zersetzt werden, werden bestätigt. *Dz.*

Henri Gautier. Über das Magnesiumphosphid [1]. — Zwecks Darstellung des Magnesiumphosphids direkt aus den beiden Elementen bringt man in zwei Graphitschiffchen, die sich in einer Glasröhre befinden, gesondert Magnesiumfeile und trockenen, roten

[1]) Compt. rend. 128, 1167—1169.

Phosphor. Man erhitzt nun die Glasröhre unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff. Sobald der Phosphordampf mit dem Magnesium zusammentrifft, erfolgt die Vereinigung zu dem Magnesiumphosphid, P_2Mg_3. Bei der Durchführung des Verfahrens sind einige näher angegebene Vorsichtsmaßregeln einzuhalten. Man erhält dann das Produkt in kleinen, glänzenden Kristallen, die an feuchter Luft sich leicht verändern. Die Kristalle werden von Wasser unter Bildung von Phosphorwasserstoff und Magnesia zersetzt. Die Analyse des Produktes ergab mit den berechneten übereinstimmende Zahlen. Beim Erhitzen im trockenen Sauerstoffstrome wird das Magnesiumphosphid in Phosphat umgewandelt, während es in der Kälte durch trockenen Sauerstoff oder Luft nicht verändert wird. Im Chlorstrome erhitzt, verbrennt es unter lebhaftem Aufflammen unter Bildung von Chlormagnesium und Chlorphosphor. Brom und Jod wirken weniger heftig in der Wärme ein, in der Kälte überhaupt nicht. Von Salzsäure wird das Phosphid rasch zersetzt. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt langsam ein unter Bildung von Magnesiumsulfat und Phosphorsäure. Bei Zusatz von Salpetersäure entflammt das Phosphid und man erhält neben Phosphorsäure Magnesiumnitrat. Das Phosphid reagiert sehr leicht mit den Metalloiden der ersten und zweiten Gruppe. *Dz.*

F. A. Gooch und Martha Austin. Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse [1]). — In einer früheren Arbeit [2]) hatten Verfasser gezeigt, daß bei der Fällung von Mangan durch phosphorsaures Salz unbedingt Ammonchlorid oder ein anderes Ammonsalz zugegen sein muß, wenn der Niederschlag nach der Formel $MnNH_4PO_4$ zusammengesetzt sein soll. In der vorliegenden Arbeit werden die betreffenden Verhältnisse beim Ammonmagnesiumphosphat untersucht. Zunächst wurde die Fällung des Magnesiumsalzes durch einen Überschuß von Phosphatlösung studiert. Betreffs der Löslichkeit des Niederschlages wurde konstatiert, daß Mengen von 0,0001 g Magnesiumoxyd in 500 ccm einer schwach ammoniakalischen Lösung, welche 60 g Ammonchlorid enthält, nachgewiesen werden können. Es sind daher stark ammoniakalische Lösungen und Waschwässer nicht notwendig. Die angegebenen Versuche scheinen mit Sicherheit darauf hinzuweisen, daß das freie Ammoniak in Verbindung mit Ammonchlorid und überschüssigem Phosphat die Tendenz hat, ein

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 121—136; Sill. Am. J. [4] 7, 187—198. — [2]) JB. f. 1898, S. 711.

ammoniakreiches und magnesiaarmes Salz zu bilden, welches, bei gegebener Magnesiamenge, einen Rückstand hinterlassen muß, dessen Gewicht größer ist, als beim normalen Phosphat. Bei der Annahme, daß die Verbindung $(NH_4)_4Mg(PO_4)_2$ in dem Niederschlage vorhanden ist, würde beim Glühen das Metaphosphat, $Mg(PO_3)_2$, zurückbleiben. Weiter wurden Versuche angestellt, bei welchen die Fällung des Ammonmagnesiumphosphats durch überschüssiges Magnesiumsalz vorgenommen wurde. Die Resultate zeigen die Tendenz des Ammonsalzes, mit steigender Menge größer werdende Verluste zu verursachen, was in Übereinstimmung mit der Annahme steht, daß sich ein ammon- und phosphorsäurereicherer und magnesiaärmerer Körper, als NH_4MgPO_4, durch überschüssiges Ammonsalz bildet. Die Fehlerquellen können dadurch beseitigt werden, daß man sogleich nach dem Absetzen die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit abdekantiert, dann das gefällte Phosphat in möglichst wenig Salzsäure löst und es nach dem Verdünnen durch einen geringen Überschuß von Ammoniak wieder ausfällt, hierauf den Niederschlag (am besten über Asbest) absaugt, mit schwach ammoniakalischem Wasser auswäscht und wie gewöhnlich glüht. Die Verfasser empfehlen weiter die Methode von Gibbs[1]), bei welcher drei bis fünf Minuten gekocht wird und auch die genannten Fehlerquellen vermieden werden. Nach Mahon[2]) werden die besten Resultate dann erhalten, wenn die Magnesiamischung allmählich zu der ammoniakalischen Phosphatlösung, welche etwa 16 Proz. Ammonchlorid enthält, zugesetzt, und dann starker Ammoniak hinzugefügt wird. Verfasser haben dagegen konstatiert, daß beim langsamen Zusatz der Magnesiamischung zur ammoniakalischen Phosphatlösung ein Niederschlag erhalten wird, der zu wenig Magnesium enthält, also zu geringe Werte für Phosphor ergibt; die Anwendung von starkem Ammoniak ist unvorteilhaft. Gute Resultate werden erhalten, wenn die mit einem geringen Überschusse von Magnesiamischung versetzten Phosphatlösungen, welche nicht mehr als 5 bis 10 Proz. Ammonchlorid enthalten dürfen, durch Zusatz von wenig Ammoniak gefällt werden, und der Niederschlag mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen wird. Wenn größere Mengen von Ammoniumchlorid vorhanden sind, oder mehr als die zweifache theoretische Menge Magnesiamischung verwendet wurde, so ist es sicherer, die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 5, 114. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 445; JB. f. 1898, S. 673.

abzudekantieren, den Niederschlag in wenig Salzsäure zu lösen und durch Ammoniak wieder auszufällen. *Dz.*

H. Neubauer. Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse[1]). — Mit Bezugnahme auf die Arbeit von Gooch und Austin (siehe vorstehendes Referat) bemerkt Verfasser, daß er bereits vor mehreren Jahren[2]) diesen Gegenstand bearbeitet hat, und daß die Autoren zwar einen Teil seiner Untersuchungsergebnisse bestätigt, doch das Thema weit weniger erschöpfend behandelt und nichts neues hinzugefügt haben. *Dz.*

F. A. Gooch und Martha Austin. Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiaphosphats der Analyse[3]). — Verfasser sprechen ihr Bedauern darüber aus, die Arbeiten Neubauers (siehe vorstehendes Referat) über den gleichen Gegenstand übersehen zu haben und räumen ihm die volle Priorität ein, die Wirkung von Ammonsalzen und Ammoniak auf die Zusammensetzung des bei der Bestimmung von Phosphorsäure niedergeschlagenen Magnesiumsalzes gezeigt zu haben. Doch machen sie darauf aufmerksam, daß ihre Untersuchung nicht nur auf die Bestimmung der Phosphorsäure Rücksicht nimmt, sondern sich auch auf die Bedingungen, unter denen das Magnesium als Phosphat bestimmt wird, erstreckt. *Dz.*

Richard K. Meade. Eine neue volumetrische Methode für Magnesium[4]). — Die für die Fällung des Magnesiums bestimmte Flüssigkeit soll keine größeren Mengen Ammoniumchlorid oder Oxalat enthalten. Zu der Lösung wird ein Drittel des Volumens von konzentriertem Ammoniak und Natriumarsenatlösung (1 ccm = 0,0005 g MgO) hinzugefügt, 20 Minuten gut geschüttelt, nach kurzem Absitzen filtriert und der Niederschlag mit einem Gemische von 3 Tln. Wasser und 1 Tl. Ammoniak ausgewaschen. Hierauf wird die arsensaure Ammonmagnesia, $Mg(NH_4)AsO_4$, in verdünnter Salzsäure 1:1 gelöst, das Filter mit verdünnter Salzsäure gewaschen und nun zu der 75 bis 100 ccm betragenden Flüssigkeit 3 bis 5 g Jodkalium zugegeben und das ausgeschiedene Jod nach einigen Minuten mit Thiosulfat titriert. Nach den Beleganalysen stimmen die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen gut mit den gewichtsanalytisch erhaltenen Werten überein. *Dz.*

H. A. Wilson. Über die Löslichkeitsverhältnisse in Lösungen, die Na, K, Mg, Cl und SO_4 enthalten, vergl. diesen JB., S. 250. *Bdl.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 162. — [2]) JB. f. 1892, S. 2514; f. 1893, S. 2084; f. 1896, S. 2140. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 163. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 746—752; Ref. Chem. Centr. 70, II, 631.

Robert Funk. Löslichkeit von Magnesiumnitrat siehe diesen JB., S. 236. *Bdl.*

J. H. van 't Hoff und H. M. Dawson. Über Tachhydritbildung vergl. diesen JB., S. 247. *Bdl.*

J. H. van 't Hoff und Kassatkin. Über das Magnesiumkaliumsulfatfünfviertelhydrat vergl. diesen JB., S. 249. *Bdl.*

B. Engel. Über das wasserfreie Magnesiumcarbonat [1]). — Beim Erhitzen von Magnesium-Ammoniumcarbonat, $MgCO_3, (NH_4)_2CO_3, 4H_2O$, verflüchtigt sich Wasser und Ammoniumcarbonat oder dessen Zersetzungsprodukte und es bleibt reines, neutrales Magnesiumcarbonat in der Kristallform des Ammoniummagnesiumcarbonats zurück. Dasselbe ist sehr hygroskopisch und wird an der Luft ebenso rasch wie gebrannter Kalk hydratisiert. 1 Mol. Magnesiumcarbonat nimmt $1^1/_2$ Mol. Wasser auf. Von 1 Liter Wasser werden ungefähr 2 g dieses Magnesiumcarbonats gelöst; aus dieser Lösung scheidet sich bald das unlösliche, von Sénarmont dargestellte Carbonat aus, welches sich an der Luft nicht hydratisiert. Bemerkenswert ist die Eigenschaft des vom Verfasser dargestellten Carbonats, nach dem Erhitzen auf 130° kleine Mengen Ammoniak zurückzuhalten. Es vermag etwa das 100fache seines Volumens rasch zu absorbieren; die Absorption ist hierauf noch durch einige Stunden eine langsamere. Etwas mehr als 1 Mol. Ammoniak wird von 2 Mol. Magnesiumcarbonat aufgenommen. Das so mit Ammoniak beladene Carbonat erleidet, wenn es der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, eine Gewichtsabnahme infolge Ammoniakverlust; später erfolgt Gewichtszunahme durch Wasseraufnahme. Die Darstellung des Magnesiumcarbonats erfordert einige Vorsichtsmaßregeln. Wenn man das Magnesium-Ammoniumcarbonat rasch auf 160 bis 180° erhitzt, so gibt das Magnesiumcarbonat Kohlendioxyd ab, obwohl das natürliche Magnesiumcarbonat erst bei dunkler Rotglut sich zersetzt. Man muß die Erhitzung in einem trockenen Luftstrome vornehmen und die Temperatur nach und nach bis auf 130 bis 140° erhöhen. Man erhält auf diese Weise ein wasserfreies Magnesiumcarbonat, welches nur eine schwache Spur Ammoniak enthält und sich bei Gegenwart von Wasser in das Trihydrat verwandelt. — Verschiedene Autoren [z. B. Wurtz [2])] haben angegeben, daß ein Magnesium-Ammonium-Sesquicarbonat existieren soll. Mischt man aber eine Lösung von Ammoniumdicarbonat mit einer solchen von Magnesiumdicarbonat, welche beide mit Kohlensäure gesättigt

[1]) Compt. rend. 129, 598—600. — [2]) Dictionnaire 2, 277.

sind, so erhält man nur ein neutrales Ammoniummagnesiumcarbonat von der Formel $MgCO_3 . (NH_4)_2CO_3 . 4 H_2O$. Das Sesquicarbonat, welches dem Magnesiumkaliumsesquicarbonat entsprechen würde, existiert also nicht. *Dz.*

Jakob Steiger. Verfahren zur Herstellung eines Magnesiacementes. [D. R.-P. Nr. 105523][1]). — Ein Magnesiacement in trockener gebrauchsfertiger Form, welcher beliebig lange, ohne feucht zu werden, aufbewahrt werden kann, und nach dem Anmachen mit Wasser eine überaus große Härte erlangt, wird in der Weise hergestellt, daß Lösungen von Chlormagnesium und Wasserglas innig vermischt werden, die ganze Masse nach erfolgter chemischer Umsetzung zur Trockne gebracht und in gepulvertem Zustande mit gebranntem, gepulvertem Magnesit, mit oder ohne Zusatz der gebräuchlichen Füllstoffe, zu einem staubtrockenen Cementpulver vermengt wird. *Op.*

Calcium.

Henri Moissan. Untersuchungen über das Calcium und seine Verbindungen[2]). — Die Arbeit bildet eine Zusammenfassung der früheren Arbeiten[3]) über diesen Gegenstand. *Dz.*

Henri Moissan. Darstellung des kristallisierten Calciums[4]). — Darüber ist bereits berichtet worden[5]). *Dz.*

Henri Moissan. Eigenschaften des Calciums[6]). — Darüber ist bereits berichtet worden[7]). *Dz.*

Martin L. Griffon. Der relative Wert gewisser Reagenzien zur Entfernung von Kalk und Magnesia aus natürlichem, zu industriellen Zwecken verwendetem Wasser[8]). — Verfasser hat Natriumaluminat, Ätznatron, Barythydrat, Fluornatrium und Dinatriumphosphat vergleichsweise auf ihren Wert untersucht. Es ergab sich, daß Wasser von 0,02 bis 0,025 Proz. CaO und von 0,005 bis 0,007 Proz. MgO bei Anwendung der genannten Substanzen nicht gereinigt werden kann, trotzdem andererseits Wasser mit höherem Kalk- und Magnesiagehalt oft bis unter diese Grenzen von denselben befreit werden kann. Zur Entfernung des kohlensauren Kalkes erwiesen sich Ätznatron, manchmal auch Natriumaluminat als geeignet. Der Gehalt an Kalk konnte im Maximum

---

[1]) Patentbl. 20, 977. — [2]) Ann. chim. phys. 18, 289—343. — [3]) JB. f. 1898, S. 592, 602—617. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 21, 871—875. — [5]) Compt. rend. 126, 1753—1758; JB. f. 1898, S. 602. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 21, 897—903. — [7]) Compt. rend. 127, 584—590; JB. f. 1898, S. 603. — [8]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 665—678.

bis auf 0,008 bis 0,010 Proz. heruntergebracht werden. Aber auch Wasser mit größeren Mengen Calciumsulfat und Calciumcarbonat dürfte auf diese Weise gereinigt werden können. Magnesiumsalze lassen sich auch durch Ätznatron am besten entfernen. An zweiter Stelle kommt der Ätzbaryt und dann das Natriumaluminat in Betracht. Wasser, welches Calciumsulfat und Chlorcalcium enthält, läßt sich durch Fluornatrium am besten reinigen, während hingegen dieses Reagens für die Entfernung der Magnesia wertlos ist. Das Natriumaluminat ist für die Entfernung von Magnesiumsalzen geeigneter als bei Calciumsalzen; die Wirkung desselben ist eine verhältnismäßig langsame. Die bei Verwendung verschiedener Proben von Wasser mit den angeführten Reagenzien erhaltenen Resultate sind am Schlusse in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt. *Dz.*

Max Passon. Zur Kalkbestimmung nach der Citratmethode [1]). — Verfasser hat das von ihm angegebene [2]) Verfahren zur Bestimmung des Kalkes ohne vorherige Abscheidung von Eisenoxyd, Tonerde u. s. w. einer weiteren Prüfung unterworfen und mit der üblichen Acetatmethode verglichen. Bei Thomasmehlen, welche reichliche Mengen Mangan enthalten, werden nach *beiden Methoden* zu hohe Zahlen erhalten, so daß man vorher das Mangan abscheiden muß. Bei Bodenproben stellte sich heraus, daß viele Zahlen nach der Acetatmethode höher ausfielen, als nach der Citratmethode. Es wurden nun Versuche mit Lösungen von bekanntem Gehalt und wechselnden, bestimmten Mengen Eisenoxyd, Tonerde und Phosphorsäure durchgeführt. Es zeigte sich hierbei, daß man nach der Acetatmethode zu hohe Zahlen erhielt und daß die Citratmethode innerhalb der nicht zu vermeidenden Analysenfehler durchgehends Werte lieferte, die als richtig anzusehen sind. Es liegt die Vermutung nahe, daß auch andere Materialien, die reichlich Tonerde und vielleicht auch Eisen enthalten, nach der Acetatmethode zu hohe Werte liefern, weil besonders die Tonerde in schwach essigsaurer Lösung etwas löslich ist und dann mit dem Kalkoxalat mit ausfällt. Statt wie früher 10 proz. Citronensäure nimmt Verfasser jetzt die 2 proz. Wagnersche Lösung; der durch Neutralisation mit Ammoniak entstehende Niederschlag wird mit dieser Lösung bis zum Eintritt der alten Farbe versetzt, hierauf noch etwa 20 ccm der Lösung hinzugefügt und nach Zusatz von Wasser die Fällung mit überschüssigem Ammoniumoxalat in der Siedehitze vorgenommen. *Dz.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1153—1155. — [2]) JB. f. 1898, S. 608.

J. K. Haywood. Bestimmung von Calcium und Magnesium in Aschen [1]). — Verfasser hat Versuche angestellt, um bei der vom Verbande öffentlicher Agrikulturchemiker vereinbarten Aschenbestimmungsmethode die Schwierigkeiten zu umgehen, welche bei der Bestimmung des Calciums und Magnesiums durch das Auswaschen des Niederschlages von basischem Eisenacetat und Eisenphosphat verursacht werden. Verfasser verfährt in folgender Weise: Die Fällung der Phosphorsäure und des Eisens wird in einem 500 ccm-Kolben vorgenommen, nach Abkühlung auf Zimmertemperatur auf die Marke aufgefüllt, gut geschüttelt und 250 ccm der Flüssigkeit werden durch ein trockenes Filter gegossen. Das Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingedampft, durch Zusatz von etwas Ammoniak etwa noch vorhandenes Eisen ausgefällt und durch abermalige Filtration entfernt. Mittels Brom und Ammoniak wird nun Mangan ausgefällt und in dem jetzt erhaltenen Filtrate Calcium und Magnesium bestimmt. Bei Aschen, deren P_2O_5-Gehalt 20 Proz. übersteigt, wird eine kleine Korrektur für das vom Niederschlage eingenommene Volumen angebracht. Das Verfahren wurde an verschiedenen hergestellten Gemischen geprüft und die Resultate zeigten befriedigende Übereinstimmung mit den nach dem üblichen Verfahren erhaltenen Werten. *Dz.*

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften des Calciumhydrürs [2]). — Darüber ist bereits berichtet worden [3]). *Dz.*

Henri Moissan. Über die Bildungswärme des gebrannten Kalkes, ausgehend von den Elementen [4]). — Die von Thomsen bestimmte Bildungswärme des Calciums ist nicht ganz richtig wegen der Unreinheit des von ihm verwendeten Calciums und der angewendeten Methode. Verfasser hat für diesen Zweck reines, auf dem Wege der Löslichkeit in Natrium erhaltenes Calcium verwendet und mit Anwendung der Bombe und der Methode von Berthelot gearbeitet. Die Bildungswärme wurde durch Bestimmung der Wärmemenge, welche bei der Einwirkung des Calciums auf Wasser entwickelt wird, ermittelt. Es wurden für die Reaktion $Ca + 2H_2O = H_2 + CaO_2H_2$ (fest, gesättigt) die Werte 94,74 Kal. und 93,44 Kal., also im Mittel der Wert 94,10 erhalten. Hieraus berechnet sich die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes zu + 135 Kal. Die Zahl ist merklich höher als diejenige Thomsens. Aus dieser Zahl ergeben sich weiter die Gleichungen:

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 508—511. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 876—881. — [3]) Compt. rend. 127, 29—34; JB. f. 1898, S. 606. — [4]) Compt. rend. 128, 384—387; Bull. soc. chim. [3] 21, 928—931.


$$Ca + O_2 + H_2 = CaO_2H_2 \text{ (fest)} = + 229{,}1 \text{ Kal.}$$


$$Ca + O_2 + H_2 = CaO_2H_2 \text{ (fest, gesättigt)} = + 232{,}1 \text{ Kal.}$$

Die Bildungswärme des Kalkes ist also größer als diejenige der Oxyde des Kaliums (+ 98,2) und des Natriums (100,9), welches die schon bewiesene Tatsache ergibt, daß Kalium und Natrium in ihren Oxyden durch Calcium ersetzt werden. Die Bildungswärme des Lithiumoxydes ist 141,2, also nur wenig kleiner als die des Calciums. Man erhält dementsprechend beim Erhitzen von Lithiumoxyd mit Calcium auf dunkle Rotglut metallisches Lithium. Die Bildungswärme des Magnesiumoxyds ist + 143,4 Kal. Magnesium setzt daher beim Erhitzen mit Calciumoxyd Calcium in Freiheit, wie dies schon Cl. Winkler[1]) angegeben hatte. Verfasser wird auch die Bildungswärme des Magnesiumoxyds bestimmen, da der von Thomsen angegebene Wert ungenau sein dürfte, da damals das Magnesium noch nicht genügend rein dargestellt wurde. *Dz.*

Henri Gautier. Über die thermischen Eigenschaften des bei verschiedenen Temperaturen dargestellten Kalkes[2]). — Die Hydratationsgeschwindigkeit des gebrannten Kalkes ist je nach den Temperaturen, bei welcher derselbe gewonnen wurde, eine sehr wechselnde. Um zu untersuchen, ob diese Erscheinung von einem Unterschiede in dem molekularen Zustande herrührt, wurden durch Erhitzen eines farblosen, vollständig reinen isländischen Spates bei 1000°, 1200 bis 1300° und im Knallgasgebläse, endlich beim Durchschmelzen im elektrischen Ofen erhaltene Proben im Kalorimeter in verdünnter Salzsäure (50 g HCl in 1 Liter Wasser) gelöst. Die Versuche wurden im Berthelotschen Kalorimeter durchgeführt. Die entwickelten Wärmemengen liegen zwischen 46,40 und 46,54 Kal., welche nach den Tafeln von Berthelot um 0,36 Kal. vermindert werden müssen, um die Konzentration der Säure in Rechnung zu ziehen. Die Bildungswärme des Kalkes aus seinen Elementen ist demnach bei allen Proben die gleiche. Es steht dies in Übereinstimmung mit der von Berthelot ermittelten Bildungswärme der bei 440° und bei lebhafter Rotglut erhaltenen Magnesia. *Dz.*

B. Kosmann. Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Brennkalkes[3]). — Der gebrannte Kalk wird gewogen, in geschmolzenes Paraffin getaucht, gewogen und dann wird durch Wasserverdrängung das spezifische Gewicht des paraffinierten Kalkes bestimmt, wobei infolge der Paraffinierung der Kalk nicht

---

[1]) JB. f. 1890, S. 425. — [2]) Compt. rend. 128, 939—941. — [3]) Ton 23, 413—414.

löscht. Man erhält unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes des Paraffins die scheinbare und die wahre Dichte des gebrannten Kalkes. Erstere ist bei verschiedenen Sorten 1,4 bis 1,8, letztere 2,5 bis 3,1. (Diese großen Unterschiede machen die Resultate sehr unwahrscheinlich, besonders da nicht angegeben wird, wie die vollständige Ausfüllung der Poren erreicht und erkannt wurde. Ref.) *Bdl.*

Paul Rohland. Die Hydratation des Calciumoxydes[1]. — Wird Ätzkalk mit einem großen Überschusse an Wasser versetzt, so wird es möglich, den Einfluß verschiedener in kleinen Mengen zugesetzter Stoffe in bezug auf diese Reaktion zu erkennen. Das zu den Versuchen verwendete Calciumoxyd war durch Brennen von Marmor bei etwa 900° während acht Stunden im Segerschen Ofen hergestellt werden. Es wurde gefunden, daß Baryumchlorid (1 Mol. auf 100 ccm Wasser) die Bindungsgeschwindigkeit des Calciumoxyds in sehr geringem Maße beschleunigt, Natriumchlorid sich indifferent verhält; Aluminiumchlorid wirkt in beschleunigendem Sinne selbst in der Verdünnung von $^{2}/_{10}$ Mol. auf 1000 ccm. Salpetersaures Kali, Kaliumbicarbonat sind für die Löschdauer ohne Bedeutung. Bereits $^{1}/_{10}$ Mol. dichromsaures Kali in einem Liter als Löschwasser vermag die Dauer des Löschens um das neunfache gegen Wasser allein zu steigern, selbst $^{1}/_{200}$ Mol. um das Doppelte. Es wurde weiter eine Reihe von anorganischen Säuren und Basen sowie organischer Stoffe in Betracht gezogen und konstatiert, daß die stark dissoziierten Säuren die Löschdauer verkürzen, die stark dissoziierten Hydroxyde die Bindungsgeschwindigkeit verzögern. Bei den Salzen scheint eine Beziehung zwischen der Konstitution und Wirkung nicht vorhanden zu sein; auch bei den organischen Stoffen läßt sich von vornherein nicht entscheiden, ob und in welcher Weise eine Substanz die Löschdauer des Calciumoxyds beeinflussen wird. *Dz.*

J. Weisberg. Beobachtungen über die Löslichkeit des Kalkes in Wasser und in zuckerhaltigen Flüssigkeiten[2]. — Gelegentlich früherer Untersuchungen über die Wirkung des Kalkes und der Kohlensäure in zuckerhaltigen Flüssigkeiten[3]) wurden einige neue Beobachtungen über die Löslichkeit des Kalkes in zuckerhaltigen Flüssigkeiten gemacht. Verfasser gibt zuerst die Taballe von Herzfeld über die Löslichkeit des Kalkes in Wasser an, ferner die Tabellen von Berthelot, Péligot, Petit und Schatten

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 21, 28—36. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 773—776. — [3]) JB. f. 1897, S. 1482.

über die Löslichkeit des Kalkes in zuckerhaltigen Flüssigkeiten. Verfasser hat zwei Reihen von Bestimmungen durchgeführt, bei Anwendung von Lösungen von reinem Zucker und trockenem, pulverförmigem Kalk in mehr oder minder großem Überschusse. Die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Erste Serie (Temp. 16 bis 17° C)		Zweite Serie (Temp. 15° C) Der Überschuß an Kalk ist größer als bei der ersten Serie.	
Zucker in 100 ccm Lösung Gramm	Kalk (CaO) in Lösung pro 100 g Zucker Gramm	Zucker in 100 ccm Lösung Gramm	Kalk (CaO) in Lösung pro 100 g Zucker Gramm
0,7814	37,9	0,625	71,6
0,912	32,3	0,964	53,4
1,400	30,5	—	—
1,693	28,5	—	—
—	—	2,084	36,0
—	—	3,028	32,3
—	—	3,451	31,7
4,754	27,7	4,168	30,2
—	—	4,880	28,7
5,73	27,1	5,73	28,3
—	—	6,12	27,4
—	—	6,25	27,7
—	—	6,51	27,5
—	—	7,55	27,9
—	—	8,20	27,3
10,159	27,5	—	—
11,26	27,2	—	—
12,50	27,3	—	—
13,93	27,9	—	—
14,487	27,5	—	—
16,41	28,0	—	—

Die Löslichkeit des Kalkes in zuckerhaltigen Flüssigkeiten ist, wie Verfasser aus diesen Untersuchungen folgert, bedeutend größer, als nach den Untersuchungen der genannten Forscher anzunehmen wäre. Weiters zeigen die Versuche, daß 1. eine zuckerreichere Flüssigkeit mehr Kalk löst als eine zuckerärmere und daß 2. die Menge des von 100 g Zucker gelösten Kalkes bei einer zuckerärmeren Flüssigkeit größer ist als bei einer zuckerreicheren. Letzterer Punkt widerspricht den Angaben von Peligot und Petit,

steht aber in Übereinstimmung mit den Berthelotschen Resultaten. Neuere Untersuchungen des Verfassers haben seine Versuche, sowie solche von Herzfeld und Loiseau bestätigt, nach welchen Kalk im wasserfreien, pulverförmigen Zustande in zuckerhaltigen Flüssigkeiten löslicher ist, als in der Form von Kalkhydrat oder Kalkmilch. *Ds.*

A. A. Noyes und E. S. Chapin. Über die Erhöhung der Löslichkeit von Ätzkalk durch Chlorammonium vergl. diesen JB., S. 270. *Bdl.*

Jon Sarghel. Über die Elektrolyse der Bromide der Erdalkalien [1]). — Die Versuche wurden in einer Zelle ohne Diaphragma ausgeführt. Die Mengen an gebildetem Hypobromit und Bromat wurden in der Weise bestimmt, daß das bei Zusatz einer mit Salzsäure versetzten Jodkaliumlösung frei werdende Jod ermittelt wurde. Das Hypobromit wurde mittels arsenigsauren Kaliums in alkalischer Lösung bestimmt unter Rücktitration der überschüssigen arsenigen Säure mittels Jodlösung; die Menge an Bromat ergab sich dann aus der Differenz. Die Ausbeute wurde aus den Angaben des Kupfervoltameters berechnet. Die Versuche wurden mit 10- und 20 proz. Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und Stromdichten ausgeführt und die Elektrolyse fortgesetzt, bis die Ausbeuten konstant wurden. Die Versuchsdauer variierte zwischen 90 und 120 Minuten. Bei fast allen Versuchen wurde die Ausscheidung von Calciumoxydhydrat beobachtet. Erhöhung der Temperatur bis zu einem gewissen Grade übt einen günstigen Einfluß auf die Ausbeute aus. Der Energieverbrauch ist geringer als bei niedriger Temperatur. Steigt die Temperatur über die maximale Grenze (75° bei 10 proz. Lösung), so nimmt die Reduktion beträchtlich zu, das Brom wird teilweise ausgeschieden und die Ausbeute fällt. Durch Erniedrigung der Temperatur auf —2° steigt die Spannung, der Energieverbrauch ist daher größer geworden, die Hypobromitbildung und Reduktion begünstigt und die Gesamtausbeute daher niedriger als bei gewöhnlicher Temperatur und solcher von 75°. In 20 proz. Lösung sind bei sonst gleichen Bedingungen die gesamten Ausbeuten kleiner, die Reduktion beträchtlicher. Bei glatter Oberfläche der Kathoden ist die Spannung kleiner als bei rauher Oberfläche, da das Calciumoxydhydrat nicht haftet, die Reduktion ist bedeutend höher, die Endausbeuten niedriger. Die Ausbeute fängt bei glatter Oberfläche der Kathode mit einer hohen Zahl an und fällt allmählich, während die niedrig anfangende Re-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 149—158, 173—188.

duktion steigt. Kathoden mit glatter Oberfläche begünstigen also die Hypobromitbildung, diejenigen mit rauher Oberfläche die Bromatbildung. Mit Erhöhung der Stromdichte bei niedriger Temperatur nimmt die Reduktion zu, die Endausbeute ab, ist aber bei 20 proz. Lösung höher als bei 10 proz. Bei erhöhter Anodenstromdichte scheint das Maximum der Ausbeute nach niederen Temperaturen verschoben zu werden. Bei Gegenwart von viel Alkali nimmt die Ausbeute an Hypobromit beträchtlich zu, die Reduktion steigt und die Endausbeute fällt. Beim Vergleich der Elektrolyse bei Calcium- und Kaliumbromid ergibt sich, daß die Ausbeute an Bromat bei Calcium höher als bei Kaliumbromid ist; durch eine hohe Stromdichte wird die Ausbeute beim Calcium beträchtlich herabgesetzt, beim Kalium nicht. Der Zusatz von freiem Alkali drückt beim Calcium die Ausbeute beträchtlich herab, beim Kalium wird dieselbe begünstigt. — Wegen der geringeren Löslichkeit des Hydroxyds beim *Magnesiumbromid* wäre hier eine höhere Endausbeute zu erwarten, was aber nicht zutrifft. Bei höherer Temperatur und höherer Stromdichte ist die Ausbeute größer. *Baryumbromid* steht in seinem Verhalten zwischen Calcium- und Kaliumbromid. Infolge der höheren Löslichkeit des Hydroxyds ist die Endausbeute bedeutend niedriger als beim Calcium- und Magnesiumbromid. *Dz.*

C. Wolowski. Bestimmung des Chlors im Chlorkalk[1]. — Der Gehalt einer Chlorkalklösung an aktivem Chlor wird in der Weise ermittelt, daß festgestellt wird, wie viel von der Lösung zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumlösung zugesetzt werden muß, damit dieselbe kein freies Jod mehr enthält. Zum Nachweis noch vorhandenen freien Jods dient Chloroform. Die Reaktion wird in engen, nach dem Boden hin zugespitzten Probiergläsern durchgeführt. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Chlorkalk entsteht erst Chlor, dieses bildet mit dem Jodwasserstoff Trichlorjod nach der Gleichung $HJ + 4Cl = HCl + JCl_3$. *Dz.*

Karl Zulkowski. Über das Erhärten von Gips[2]. — Verfasser kommt bei seinen Untersuchungen über das Verhalten des Gipses zu folgenden Ergebnissen: 1. Das Erstarren des gewöhnlich gebrannten Gipses beruht auf einem chemischen Vorgang, welcher darin besteht, daß aus der ursprünglichen Kalkverbindung durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser ein schwerer löslicher Körper, das ist das Kalksalz der Hexahydroschwefelsäure, gebildet

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 711—713. — [2]) Chem. Ind. 22, 349—352.

wird. 2. Der durch mäßige Glühhitze gebrannte Gips ist auch befähigt, Wasser aufzunehmen und zu erhärten, nimmt aber infolge der größeren Dichte nur 1 Mol. Wasser auf unter Bildung der Kalkverbindung der Tetrahydroxylschwefelsäure. 3. Das Wasser spielt in beiden Fällen bei der Erhärtung eine Doppelrolle, indem es zunächst die ursprüngliche, leichter lösliche Kalkverbindung zu lösen sucht, dann mit derselben in chemische Verbindung tritt und einen schwerer löslichen Körper bildet, der sich kristallinisch ausscheidet und zu einer kompakten Masse erhärtet. *Dz.*

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften des Calciumnitrids [1]). — Darüber ist bereits berichtet worden [2]). *Dz.*

Henri Moissan. Darstellung von Lithiumammonium, Calciumammonium, Lithiumamid und Calciumamid [3]). — Darüber ist bereits berichtet worden [4]). *Dz.*

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften des kristallisierten Calciumphosphids [5]). — Reines, durch Fällung erzeugtes Tricalciumphosphat wurde mit Ruß und etwas Terpentinöl gemischt und zu kleinen Cylindern gepreßt. Nach erfolgtem Erhitzen im Perrot-Ofen wird die Masse in den Tiegel des elektrischen Ofens gebracht und dort während vier Minuten mittels eines Stromes von 950 Amp. und 50 Volt erhitzt. Das erhaltene Produkt ist meist durch Calciumcarbid und unzersetztes Phosphat verunreinigt. Man erhält es auch durch direkte Vereinigung von Phosphor und Calcium beim Erhitzen auf Rotglut. Das Produkt ist von kaffeebrauner Farbe, ähnlich der des Calciumnitrids, sehr schwer schmelzbar, so daß es nur im elektrischen Ofen geschmolzen werden konnte. Durch Vereinigung von Calcium und Phosphor erhält man nur eine amorphe Masse. Bei der Temperatur der Erweichung des böhmischen Glases zersetzt sich das Calciumphosphid im Vakuum langsam unter Abgabe einer geringen Quantität Phosphor. Die Dichte bei 15° ist 2,51. Bei 900° wird es im Wasserstoffstrome nicht merklich verändert. Chlor wirkt in der Kälte nicht ein, doch beginnt die Reaktion schon bei 100°, um sofort mit lebhaftem Aufflammen vor sich zu gehen. Die Einwirkung von Brom verläuft ähnlich, Joddampf wirkt bei dunkler Rotglut ein. Im Sauerstoffstrome verbrennt das Phosphid bei 300°; auch Schwefel wirkt bei dieser Temperatur ein. Stickstoff wirkt bei Temperaturen bis 900° nicht ein;

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 881—885. — [2]) Compt. rend. 127, 497—501; JB. f. 1898, S. 614. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 904—911. — [4]) Compt. rend. 127, 685—693; JB. f. 1898, S. 592. — [5]) Compt. rend. 128, 787—793; Bull. soc. chim. [3] 21, 922—927.

es scheint daher die Bildungswärme des Calciumphosphids größer zu sein als die des Nitrids. Selbst bei 1200° ist die Einwirkung nur eine geringe. Bor und Kohlenstoff sind bei 700° ohne Einwirkung; im elektrischen Ofen wirkt aber Kohlenstoff unter Bildung des Karbids ein. Gasförmige Salzsäure wirkt heftig ein. Schwefelwasserstoff und Ammoniakgas wirken bei 700° nicht ein. Kaltes Wasser zersetzt das Phosphorcalcium unter Bildung von Calciumoxydhydrat und Phosphorwasserstoff, welch letzterer, wenn das Phosphid im elektrischen Ofen genügend erhitzt war, an der Luft nicht entflammt. Doch verläuft die Reaktion nicht einfach, da nicht der gesamte Phosphor als Phosphorwasserstoff, sondern auch Wasserstoff mitunter erhalten wird. Wurde das Phosphid sehr hoch erhitzt, so wurde bei der Zersetzung mit Wasser auch etwas Acetylen erhalten. Salpetersäuremonohydrat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht ein, in der Wärme sehr langsam. Gewöhnliche Salpetersäure oxydiert rasch bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung nitroser Dämpfe und eines selbstentzündlichen Gases. Rauchende Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein, während verdünnte das Phosphid rasch zersetzt.

Dz.

Albert Renault. Über die Reduktion des Calciumphosphates durch Kohle im elektrischen Lichtbogen [1]). — Durch Einwirkung eines elektrischen Stromes von 22 Volt und 20 Amp. auf ein Gemenge von 24 Tln. Kohle und 76 Tln. Tricalciumphosphat wurde vom Verfasser in ähnlicher Weise, wie von Moissan, Phosphorcalcium, P_2Ca_3, dargestellt. Das Produkt zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von gasförmigem Phosphorwasserstoff, welcher durch Kupfersulfat vollständig absorbiert wird und sich an der Luft nicht selbst entzündet. Unter bestimmten Umständen wurde ein Gemisch von Calciumphosphiden erhalten, welche bei der Zersetzung gleichzeitig flüssigen und gasförmigen Phosphorwasserstoff ergaben. *Dz.*

Prunier u. Jouve. Über die Darstellung von Monocalciumphosphat [2]). — Wenn man 1 Mol. Dicalciumphosphat mit 2 Mol. Orthophosphorsäure und etwa 30 bis 40 Mol. Wasser versetzt, so erhält man eine vollständige Lösung. Es scheint hierbei folgender Prozeß vor sich zu gehen: $(PO_4)_2Ca_2H_2 + 2PO_4H_3 = 2(PO_4)_2CaH_4$. Man erhält aber ein verschiedenes Resultat, je nachdem man die Lösung eindampft. Wird die Flüssigkeit rasch eingedampft, so erhält man einen Rückstand von Dicalciumphosphat

[1]) Compt. rend. 128, 883—884. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 529—530.

gemengt mit wenig Monocalciumphosphat; bei äußerst raschem Eindampfen besteht der Rückstand nur aus Dicalciumphosphat. Wird dagegen die Einwirkung der Wärme verringert, indem man das Eindampfen nur eine Stunde andauern läßt, so erhält man nur eine Kristallisation von hydratisiertem Monocalciumphosphat. Diese merkwürdigen Erscheinungen lassen sich auf verschiedene Weise erklären. Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, daß das wasserfreie Monocalciumphosphat weniger stabil ist als das hydratisierte Salz und das die Hydratation langsam vor sich geht. *Dz.*

A. Gawalowski. Ein Beitrag zur Darstellung von präzipitiertem Calciumtriphosphat[1]). — Die Darstellung von präzipitiertem Calciumtriphosphat aus Phosphorit oder Thomasschlacke bietet Schwierigkeiten infolge des mitunter hohen Gehaltes an Eisen- und Tonerdephosphat. Verfasser fand, daß durch fraktionierte Elution von grob gepochtem Phosphorit mit verdünnter Salzsäure ein Präzipitat von großer Reinheit erhalten werden kann. Die Operation wird in vier bis sechs hintereinander aufgestellten Bottichen durchgeführt in der Weise, daß das erste Gefäß mit roher Salzsäure von 10 bis 15° Bé gefüllt wird, nach sechs Stunden diese Salzsäure in den zweiten Bottich gebracht wird u. s. w. Die aus dem letzten Bottich erhaltene Phosphatbrühe wird mit Kalkmilch gefällt und das ausgewaschene, getrocknete und entsprechend zerkleinerte Triphosphat kann direkt zum Verkaufen gebracht werden. Thomasschlacke wird vorteilhaft mit Chilesalpeterlösung getränkt und, wenn nötig., vorher an der Luft schwach geröstet. *Dz.*

Th. Schlösing fils. Einwirkung sehr verdünnter, saurer Flüssigkeiten auf die Phosphate des Bodens[2]). — 10 bis 20 g Erde wurden mit ungefähr 1 Liter destilliertem Wasser, welches wechselnde, bekannte Mengen von N_2O_5 enthielt, während zehn Stunden geschüttelt und die in Lösung gehende Phosphorsäure sowie der Gesamtsäuregehalt der Flüssigkeit werden bestimmt. Infolge der Lösung von kohlensaurem Kalk kann der Gesamtsäuregehalt sehr verschieden sein von dem Anfangssäuregehalt. Bei steigendem Säuregehalt der ursprünglichen Flüssigkeit nimmt die Menge der gelösten Phosphorsäure anfangs schnell zu, bleibt dann stationär und steigt dann wieder. Die Zunahme der in Lösung gehenden Phosphorsäure ist aber keine kontinuierliche. Werden die erhaltenen Resultate in einer Kurve dargestellt, so erhält man

[1]) Österr. Chemikerzeit. 2, 412. — [2]) Compt. rend. 128, 1004—1007.

eine annähernd gerade Linie, welche von einem kurzen Absatze unterbrochen ist. Bei sehr verdünnten Säurelösungen zeigen die Endflüssigkeiten alkalische Reaktion, herrührend von der Bildung von Calciumdicarbonat. Der erwähnte Absatz in der Kurve gestattet den Schluß, daß im Boden zweierlei Phosphorsäure enthalten sein muß; die eine Art wird von sehr schwach saurer Flüssigkeit gelöst (etwa $^1/_{10000}$ bis $^2/_{10000}$ N_2O_5), die andere wird erst gelöst, wenn der Säuregehalt etwa $^1/_{1000}$ beträgt. Es wurde ferner das in Lösung gegangene Eisenoxyd bestimmt. Bei sehr verdünnten, sauren Lösungen wurden unbedeutende Mengen Eisen in den Auszügen nachgewiesen; größere Mengen gingen bei Anwendung stärker saurer Flüssigkeiten in Lösung. Es scheint daher anfangs die gelöste Phosphorsäure eisenfreien Kalk-, Magnesia- und Alkaliphosphaten anzugehören. Die Phosphorsäuremengen, welche bei der Behandlung mit verdünnten Säurelösungen (etwa $^1/_{1000}$ bis $^2/_{10000}$) erhalten werden, sind nicht sehr verschieden von denen, die durch Extraktion mit Wasser erhalten wurden. Es kann daraus der Schluß gezogen werden, daß die in natürlichen Lösungen enthaltene Phosphorsäure hauptsächlich von den Phosphaten der ersten Art herrührt. *Dz.*

P. Lebeau. Über die Darstellung und die Eigenschaften des Calciumarsenids[1]). — Man bereitet eine innige Mischung von 100 Tln. Calciumarseniat und 30 Tln. Kohle (pulverisierten Petroleumkokes), fügt etwas Terpentinöl hinzu, entfernt durch Erhitzen im Perrotschen Ofen die flüchtigen Bestandteile und bringt die Masse dann in einen Kohletiegel. Dieser wird zwei oder drei Minuten mittels eines Stromes von 950 bis 1000 Amp. und 45 Volt erhitzt, hierauf mit einer Kohletafel bedeckt, um Oxydation zu vermeiden. Man erhält so ein Calciumarsenid, welches fast immer durch etwas Calciumcarbid und Graphit verunreinigt ist. Reines Calciumarsenid kann erhalten werden durch Erhitzen von Arsenik in einem evakuierten Rohre, in welchem sich Schiffchen mit kristallisiertem Calcium befinden. Bei dunkler Rotglut verbrennt das Calcium im Arsenikdampfe mit hellem Aufflammen. Das Calciumarsenid, welches im elektrischen Ofen dargestellt wurde, stellt eine geschmolzene Masse vor, welche an Calciumcarbid erinnert. Das reine Arsenid hat die Form des kristallisierten Calciums beibehalten. In dünnen Schichten unter dem Mikroskope betrachtet, erscheint es durchsichtig. Dem Calciumarsenid kommt nach der Analyse die Formel Ca_3As_2 zu. Die Dichte bei

[1]) Compt. rend. **128**, 95—98; Bull. soc. chim. [3] **21**, 769—773.

15° beträgt 2,5. Die Härte ist gering; es ritzt Calcit nicht, aber Gips. Mit Fluor vereinigt es sich in der Kälte unter Flammenerscheinung; von Chlor, Brom und Joddampf wird es leicht angegriffen unter Bildung der entsprechenden Halogenverbindungen. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 700 bis 800° bleibt es unverändert. In trockener Luft und trockenem Sauerstoff verändert es sich nicht; beim Erhitzen im Sauerstoffstrome verbrennt es zu Calciumarseniat. Bor und Kohlenstoff sind bei 100° ohne Einwirkung. Wird aber Calciumarsenid mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen acht bis zehn Minuten erhitzt, so entsteht Calciumcarbid. Mit kaltem Wasser bildet sich Arsenwasserstoff, AsH_3, und Calciumoxydhydrat. Das sich entwickelnde Gas enthält freien Wasserstoff bis zu 7 bis 8 Proz. Durch Oxydationsmittel, wie Kaliumchlorat, -nitrat und -permanganat wird das Arsenid leicht zersetzt. Kalte, rauchende Salpetersäure ist von geringer Einwirkung, in der Wärme tritt lebhafte Reaktion ein. Konzentrierte Schwefelsäure wird zu schwefliger Säure reduziert. Eine große Anzahl von Metallsalzen wird durch das Calciumarsenid zersetzt. Die Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide der Alkalien werden beim Erhitzen bis 1000° nicht verändert. *Dz.*

Henri Moissan. Über die Bedingungen zur Bildung der Carbide der Alkali-, Erdalkalimetalle und des Magnesiums [1]. — Die Arbeit ist bereits im vergangenen Jahre in den Compt. rend. und den Bull. soc. chim. [2] erschienen. *Fl.*

Franz Sebaldt. Darstellung von Erdalkalimetallcarbiden. [D. R.-P. Nr. 103 367] [3]. — Der gepulverten Mischung von Oxyden der Metalle der Erdalkalien und Kohlenstoffe wird Zinn oder Blei für sich oder in Mischung oder Legierung derselben in einer auf elektrolytischem oder anderen Wege fein verteilten Form hinzugefügt und innig vermengt, worauf das Gemisch der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens ausgesetzt wird. Dieser Metallzusatz bewirkt durch die größere Leitungsfähigkeit, gleichmäßige Verteilung der Hitze und durch Bildung einer leicht schmelzenden Verbindung bezw. Legierung eine Beförderung der Carbidbildung. In gleicher Weise wirken die Oxyde der genannten Metalle, da sie von dem zuerst gebildeten Carbid reduziert werden. *Op.*

Wilson, Muma, Unger, Brosius u. Kuchel. Elektrischer Schmelzofen, insbesondere zur Darstellung von Calciumcarbid. [D. R.-P. Nr. 103 587] [4]. — Um eine gleichmäßige und dabei selbst-

[1]) Ann. chim. phys. 16, 145—152. — [2]) JB. f. 1898, S. 503. — [3]) Patentbl. 20, 464. — [4]) Daselbst, S. 760.

tätige Zuführung der Rohmaterialien zu ermöglichen, werden aus der Rohmasse (Kohle und Kalk) cylindrische Formstücke gebildet und durch schräg nach unten gerichtete Rohre, die mit der Stromleitung verbunden sind, derartig in den Ofen eingeführt, daß die Formstücke durch ihre Schwere nach unten rutschen und sich mit ihren Enden, zwischen denen der elektrische Lichtbogen spielt, stets berühren. *Op.*

H. Lewis Hartenstein. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Calciumcarbid. [D. R.-P. Nr. 102820][1]). — Man stellt Calciumcarbid her, indem man in erhitzten Kalk kohlenstoffhaltiges Material einpreßt, wobei diese Masse der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt ist. Der zur Durchführung dieses Verfahrens erforderliche Apparat besteht aus einer zum Calcinieren des Kalksteins dienenden Kammer, unter welcher eine zeitweilig abschließbare, event. auswechselbare Schmelzkammer mit Elektroden in den Wänden und Zuleitungsröhren für das unter Druck eingeführte kohlenstoffhaltige Material angeordnet ist. *Op.*

J. W. Kenevel, Ch. A. Spofford und J. H. Mead. Elektrischer Ofen insbesondere zur Herstellung von Carbid. [D. R.-P. Nr. 101608][2]). — Die beiden Elektroden des Ofens werden durch zwei mit den Stromleitungen verbundene, in wagerechter Ebene parallel nebeneinander angeordnete drehbare Walzen gebildet. Dieselben werden während des Betriebes gegeneinander in Drehung versetzt. Durch ihre Bewegung wird das oben eingeführte Reaktionsgemenge (Kohle und Calciumoxyd) durch den schmalen, zwischen beiden Walzen befindlichen Spalt geführt und hier durch den elektrischen Strom geschmolzen, bezw. in Carbid umgewandelt. *Op.*

Paul Wolff. Darstellung von Calciumcarbid ohne Anwendung des elektrischen Stromes. [D. R.-P. Nr. 105631][3]). — Das Verfahren, Calciumcarbid ohne Anwendung des elektrischen Stromes darzustellen, besteht darin, daß dem Gemische von Kalk und Kohle pulverisiertes Aluminium zugesetzt und die Masse durch eine Zündpille zur Entzündung gebracht wird. Die Zündpille verbreitet die Wärme auf die umgebende Masse und bringt sie zur Entzündung. Damit ist die Reaktion eingeleitet, das Aluminium verbindet sich mit dem Sauerstoff des Kalkes und es entwickelt sich bei diesem Vorgange eine derartig hohe Temperatur, daß der Kalk schmilzt, reduziert wird und das Calcium sich mit der Kohle verbindet. *Op.*

---

[1]) Patentbl. 20, 428. — [2]) Daselbst, S. 266. — [3]) Daselbst, S. 874.

John Landin. Verfahren zur Darstellung eines für die Carbiderzeugung geeigneten Ausgangsmaterials. [D. R.-P. Nr. 104568][1]). — Die mit einem Plastizität gebenden, kohlenwasserstoffhaltigen Material (z. B. Teer) vermischten Rohmaterialien werden, eventuell nach einer formgebenden Pressung, bis zur Bildung einer gleichmäßig gesinterten Masse (auf etwa 300 bis 500°) erhitzt. Man erreicht unter Anwendung so dargestellten Ausgangsmaterials bessere Ausnutzung des elektrischen Stromes und größere Ausbeute an Carbid. *Op.*

Riccardo Memmo. Verfahren und Ofen zur Gewinnung eines industriell verwertbaren Gases bei der Herstellung von Calciumcarbid. [D. R.-P. Nr. 105386][2]). — Die Erfindung hat den Zweck, bei der Herstellung von Calciumcarbid Wassergas zu erzeugen. Erreicht wird dies dadurch, daß in einem elektrischen Ofen feuchte, bezw. trockene Luft, welche durch das sich bildende Carbid selbst erhitzt wird, in das trockene, bezw. nasse Gemisch von Kalk und Kohle, in welches gleichzeitig der bei der Reaktion entstehende Kohlendampf und Wasserdampf eintritt, eingeblasen wird. Das Kohlenoxyd verbrennt dabei zu Kohlensäure, während sich der Wasserdampf in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt; letzterer sowohl, wie auch die Kohlensäure bilden indessen mit der überschüssigen Kohle des Gemisches wiederum Kohlenoxyd, so daß schließlich ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd (Wassergas) entweicht. — Verfasser beschreibt dann noch einen zur Ausführung des Verfahrens dienenden Apparat. *Op.*

Henri Moissan. Über die Farbe des Calciumcarbids[3]). — Darüber ist bereits berichtet worden[4]). *Dz.*

Henri Moissan. Analyse einiger technischer Proben von Calciumcarbid[5]). — Darüber ist bereits berichtet worden[6]). *Dz.*

F. Liebetanz. Herstellungskosten von 1000 kg Calciumcarbid bei verschiedenen Betriebskräften[7]). — Als Grundlage einer nutzbringenden Carbidindustrie werden bisher bezeichnet: möglichst günstig gelegene Wasserkraft, gutes, nicht durch hohe Frachten verteuertes Rohmaterial. In Landesteilen, die sich Carbid zu niedrigen Frachten beschaffen können, ist eine weit stärkere Verbreitung der Acetylenbeleuchtung zu beobachten. Aus diesem Grunde schenkte man auch anderen Betriebskräften eine immer

[1]) Patentbl. 20, 694. — [2]) Daselbst, S. 898. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 921—922. — [4]) Compt. rend. 127, 917—918; JB. f. 1898, S. 617. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 21, 865—871. — [6]) Compt. rend. 127, 457—463; JB. f. 1898, S. 616. — [7]) Vortrag, gehalten auf dem II. Acetylenkongreß in Budapest am 22. Mai; Zeitschr. Elektrochem. 6, 117—122.

lebhafter werdende Aufmerksamkeit, zunächst der Dampfkraft, später der Ebbe und Flut, dann den Windmotoren, Hochofengasen und beiläufig auch dem Acetylen. Die Gestehungskosten ergeben sich aus der Tabelle.

	Wasserkraft Mark	Dampf Mark	Flußläufe Mark
Anlagekosten	135 000	56 000	75 000
Jährliche Unterhaltungskosten	13 500	29 291	20 000
Tägliche Unterhaltungskosten	45	98	67
Kosten einer elektr. Pferdekraft an den Elektroden pro Jahr	50	108	74

Tatsächliche Kosten für 1000 kg Carbid erzeugt durch Wasserkraft 178 Mark, Dampf 234 Mark, Flußläufe 195 Mark. *Dz.*

C. Hanekop. Zur Calciumcarbidfabrikation [1]). — 1. *Elektrisches Leitungsvermögen des geschmolzenen Calciumcarbids.* Der elektrische Widerstand des geschmolzenen Carbids ist etwa 430 bis 630 mal so groß, wie der des Quecksilbers, das Leitungsvermögen demnach = $^1/_{430}$ bis $^1/_{630}$. Der größte Widerstand ist am Boden der Carbidblöcke vorhanden, indem dort das Carbid nicht mehr flüssig, sondern infolge Ableitung und Ausstrahlung der Wärme nur noch weich ist. Dieser Spannungsverlust in der unteren Schicht der Carbidblöcke findet sowohl beim kontinuierlichen als auch beim intermittierenden Betriebe statt. — 2. *Verwendung von Holzkohle zur Calciumcarbidfabrikation.* Die häufig geäußerte Ansicht, daß sich Holzkohle zur Calciumcarbidfabrikation nicht eigne, ist irrig. Im Verlaufe von anderthalb Jahren hat sich im Betrieb gezeigt, daß speziell die Holzkohle der Aktiengesellschaft für Trebertrocknung zu Kassel ein sehr gutes Material zur Calciumcarbidfabrikation darstellt. Zur Herstellung von 100 kg Calciumcarbid wurden 780 kg dieser Holzkohle verbraucht. Pro Pferdekraft und 24 Stunden werden leicht 4 bis 4,3 kg Calciumcarbid erhalten, bei sorgfältiger Arbeit auch 4,5 bis 4,7 kg mit etwa 300 Liter Gasausbeute pro Kilogramm. Das aus diesem Carbid hergestellte Acetylen ist sehr rein. — 3. *Analytisches.* Zur Bestimmung der Verunreinigungen des Acetylens wurde das Verfahren von Lunge und Cederentz [2]) durchgeführt, nur kamen an Stelle der Zehnkugelröhren entsprechend gebogene Glasröhren zur Verwendung. Man kann mit der Bestimmung der Ver-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 592—595. — [2]) JB. f. 1897, S. 1096.

unreinigungen mit Hilfe des näher beschriebenen Apparates gleichzeitig die der Ausbeute an Acetylengas verbinden durch Berücksichtigung des Gewichtsverlustes. Das zuweilen im Carbid befindliche Ferrosilicium löst sich leicht in einem Gemenge von Schwefel- und Flußsäure, während es in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure fast unlöslich ist. Das auch im Calciumcarbid vorhandene Siliciumcarbid kann leicht durch Schmelzen mit Soda und Natriumsuperoxyd aufgeschlossen werden. *Dz.*

M. Tarugi. Calciumcarbid als Reduktionsmittel in der Analyse auf trockenem Wege[1]). — Die Reaktion zwischen Kupferoxyd und trockenem Calciumcarbid tritt bei 400° noch nicht ein, bei 432° (Schmelzpunkt des Antimons) ist sie noch unvollständig und erst bei 1408° ist sie beendigt. Für jedes Gramm Kupferoxyd sind 5 g Carbid erforderlich. Die dabei entstehenden Calciumkupferlegierungen von wechselnder Zusammensetzung werden teilweise schon durch Wasser, vollständig durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Kupfercalciumlegierungen mit 1,27 bis 1,5 Proz. Calcium erwiesen sich als luftbeständig. Ähnliche Resultate wie mit Kupferoxyd wurden mit den verschiedenen Kupfersalzen, wie dem Phosphat, Chlorid, Sulfat, Carbonat, Borat u. s. w. erhalten. Bei der Einwirkung von Calciumcarbid auf Bleisalze entstehen schon bei 400° Bleicalciumlegierungen. Bei Anwendung von Bleichromat entsteht hierbei auch freies Chrom, das durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure rein erhalten werden kann. Die Salze des Goldes, Silbers, Platins, Zinns, Wismuts, Antimons, Cadmiums, Zinks, Nickels und Kobalts liefern bei der Einwirkung von Calciumcarbid durch Wasser zersetzliche Calciumlegierungen, während bei Anwendung von Quecksilber oder Arsensalzen die freien Elemente zur Abscheidung gelangen. Calciumcarbid dürfte sich demnach als Reduktionsmittel in der Analyse auf trockenem Wege eignen und mit Vorteil die anderen Mittel, wie Cyankalium, ameisensaures Kalium und die reduzierende Flamme ersetzen. *Dz.*

Tacke. Die Untersuchung von Kalkdüngemitteln[2]). — Bei Untersuchungen von Kalkdüngemitteln kommen in Betracht: A. 1. Gebrannter Kalk in Stücken oder gemahlen; 2. gebrannter gelöschter Kalk; 3. gebrannter oder gebrannter und gelöschter Graukalk (stark magnesiahaltiger gebrannter Kalk); B. 4. Kalkmergel und Tonmergel; 5. dolomitischer Mergel; C. 6. Gemisch aus A. und B. in verschiedenem Verhältnis. D. 7. Abfallkalke

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 509—512. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 52, 76—81.

(Nebenprodukte der chemischen Industrie). Als wertbestimmend für die Kalkdüngemittel ist in allen Fällen nur der Gehalt derselben an Kalk oder Magnesia in basisch wirkender Form zu betrachten. Verfasser bespricht eingehend die Probenahme, Vorbereitung der Proben im Laboratorium und hierauf die Untersuchung. Bei Kalkdüngemitteln unter A. 1 und 2 bekannter Herkunft mit geringem Gehalte an Magnesia (bis 5 Proz.) wird der Gehalt an basisch wirkenden Stoffen in der Weise bestimmt, daß 0,25 g mit etwa 200 ccm erwärmtem Wasser aufgeschüttelt, mit 25 oder 50 ccm *n*/5-Schwefelsäure versetzt und nach dem Kochen die überschüssige Säure unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator ermittelt wird. Die Gehaltsberechnung erfolgt auf Kalk. Bei Graukalken ist die Magnesia für sich zu bestimmen. Weiter werden Angaben über die Bestimmung des Wassergehaltes, sowie über die Untersuchung von Kalk- und Tonmergeln gemacht. Die vorgeschlagene Arbeitsweise wird vom Verfasser näher begründet und darauf hingewiesen, daß die Gewichtsänderungen von gebranntem Kalk oder Kalkhydrat bei der Vorbereitung für die Analyse durch Aufnahme von Wasser oder Kohlensäure, wenn schnell verfahren wird, so gering sind, daß sie unberücksichtigt bleiben können. 10 g gebrannter Kalk, die in flacher, unbedeckter Schale im Laboratorium standen, nahmen in 1 Stunde etwa 0,2 Proz., in 2 Stunden etwa 0,5 Proz., in 17 Stunden 2,94 Proz. und in 44 Stunden 5,26 Proz. an Gewicht zu. *Dz.*

Herm. Noll. Über die Bestimmung des kohlensauren Kalks in Mergeln[1]. — Auf der 12. Hauptversammlung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen wurde die obige von Tacke vorgeschlagene Analysenmethode angenommen. Diese Methode ergibt in den meisten Fällen einen etwas höheren Prozentgehalt an Kalk als die gewichtsanalytische Methode. Der Fehler ist nicht auf vorhandene Eisen- und Tonerdeverbindungen zurückzuführen, da die Schwefelsäure der betreffenden Sulfate sich in der Hitze durch Titration mit Barytlauge mit befriedigender Genauigkeit bestimmen läßt. Die Differenz ist vielmehr auf leicht zersetzliches Calcium- bezw. Magnesiumsilikat zurückzuführen, welche einen Teil der Säure binden, während die ausgeschiedene Kieselsäure auf den Indikator nicht einwirkt. Mit 1 proz. Salzsäure unter Benutzung von Congorot als Indikator, sowie mit 2 proz. Citronensäurelösung und Phenolphtaleïn wurden dieselben Resultate erzielt. Gewöhnlich beträgt die Differenz zwischen der gewichtsanalytischen

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 859—860.

Kohlensäurebestimmung und der Alkalitätsbestimmung unter 1 Proz., kann aber auch 1 Proz. übersteigen. Für den praktischen Zweck der Mergeluntersuchung ist die Methode genügend scharf und kann daher an Stelle der gewichtsanalytischen treten, zumal es nicht ausgeschlossen ist, daß der in diesen leicht zersetzlichen Verbindungen vorhandene Kalk im Boden unter dem Einflusse der Bodenagenzien und der Pflanzenwurzeln leicht wirksam wird. Die Gegenwart von Ferrocarbonat, welche bei der gewichtsanalytischen Methode, wie A. Mayer nachwies, störend wirkt, ist nach der Methode von Tacke ohne Einfluß; diese Methode ist daher auch bei Mergeln sehr verwendbar und wegen ihrer schnellen und sicheren Ausführbarkeit für landwirtschaftliche Versuchsstationen sehr geeignet. *Dz.*

A. Stutzer und R. Hartleb. Eine einfache Methode zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure bezw. des in der Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalkes[1]. — Die Ermittelung des Gehaltes eines Bodens an kohlensaurem Kalk war bisher eine umständliche Arbeit. Nur die direkte Methode, Austreiben der Koklensäure durch Erhitzen mit Säure und Wägung der in Absorptionsapparaten aufgefangenen Kohlensäure gab zuverlässige Resultate. Verfasser benutzten zur Ausarbeitung einer einfacheren analytischen Methode das bekannte Verhalten von Ammoniumsalzen, beim Kochen mit kohlensaurem Kalk sich unter Verflüchtigung des Ammoniaks in Form des kohlensauren Ammoniaks zu zersetzen. Die von Meißner angestellten Versuche mit chemisch reinem, kohlensaurem Kalk ergaben, daß für 0,5 g Calciumcarbonat 5 g Chlorammonium genügen; die Kochdauer beträgt 45 Minuten, das fortgehende Ammoniak wird in Schwefelsäure aufgefangen und titrimetrisch bestimmt. Nur bei Verwendung von Kochkolben und Vorlagen aus Jenaer Glas wurden Zahlen erhalten, welche mit den berechneten Werten übereinstimmten. Es wurden dann vergleichende Untersuchungen unter Benutzung von lufttrocken gemachter Erde sowohl nach dem alten als nach dem angegebenen Verfahren durchgeführt bei Verwendung von 5 g kalkreicher und 20 g kalkarmer Erde. Die erhaltenen Zahlen zeigen gute Übereinstimmung. Eisenoxydhydrat wirkt auf Ammoniumsalze, wie Versuche ergaben, nicht zersetzend ein. Die Fehlerquelle durch das mögliche Vorhandensein von Eisencarbonat im Ackerboden wird vermieden, indem die Probe mit Wasser vor dem Zusatze des Chlorammoniums aufgekocht wird. *Dz.*

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 448—451.

Rudolf Woy. Über die Methode von Stutzer und Hartleb zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure, bezw. des in der Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalkes[1]). — Die Dissoziation des Ammoniumchlorids und -sulfats, deren Lösungen bei andauerndem Kochen schon für sich Ammoniak abspalten und saure Reaktion annehmen, macht die Methode ungenau. *Fl.*

G. Baumert und Paul Holdefleiß. Einfache Methode zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure bezw. des in der Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalkes[2]). — Verfasser haben vor einiger Zeit Versuche begonnen, um in gebrannten Kalken, Mergeln und ähnlichen Materialien die wirksamen Bestandteile, Oxyde bezw. Hydroxyde, sowie Carbonate zu bestimmen und haben dabei von dem gleichen Prinzipe wie A. Stutzer und R. Hartleb (siehe oben) Gebrauch gemacht, dessen Anwendbarkeit sie bestätigen. *Dz.*

H. Schütte. Über die Methode von Stutzer und Hartleb zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure, bezw. des in der Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalkes[3]). — Verfasser hat die Methode von Stutzer und Hartleb (siehe vorstehende Referate) einer eingehenden Nachprüfung unterzogen. Die Umsetzung zwischen kohlensaurem Kalk, bezw. kohlensaurer Magnesia mit Ammoniumchlorid ist eine vollständige; die erhaltenen Zahlen zeigen gute Übereinstimmung mit jenen, die nach der Absorptionsmethode erhalten werden. Bei Dolomit sowie der weitaus größten Zahl der untersuchten Mergel- und Bodenproben ergab jedoch die Methode höhere Werte und betrugen die Differenzen bis 3,54 Proz. kohlensauren Kalk. Bei kalkarmen Böden würden diese sehr ins Gewicht fallen und zu vollständig falschen Schlußfolgerungen führen. Die gefundenen zu hohen Werte lassen sich nur durch die Annahme erklären, daß in den betreffenden Proben außer dem Kalk- bezw. Magnesiumcarbonat noch Substanzen vorhanden sind, die ebenfalls mit dem Chlorammonium in Reaktion treten. Es sind dies höchstwahrscheinlich Doppelsilikate, welche sich unter Abscheidung nicht reaktionsfähiger Kieselsäure zersetzen und hierbei eine äquivalente Menge Ammoniak aus dem Chlorammonium freimachen. Versuche mit natürlichen Zeolithen ergaben die Richtigkeit dieser Annahme. So gab ein Versuch mit Natrolith nach dem Absorptionsverfahren kein, nach dem Verfahren von Stutzer und Hartleb 0,41 Proz. CO_2, Analcim nach dem ersteren

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 5, 400—401. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 543. — [3]) Daselbst, S. 854—858.

Verfahren 1,30, nach dem anderen 2,89 Proz. CO_2. Da sich nun in den meisten Böden Zeolithe in mehr oder minder großen Mengen vorfinden, so kann dadurch das Analysenresultat völlig falsch ausfallen und zu gänzlich verkehrten Schlüssen führen. Eine weitere bedeutende Fehlerquelle der Methode von Stutzer und Hartleb tritt bei dem Vorhandensein von kohlensaurem Eisenoxydul in den Böden auf. Zum Unterschiede von frisch gefälltem Eisencarbonat ist das natürlich vorkommende Eisencarbonat, wie Verfasser[1]) gezeigt hat, eine sehr beständige Verbindung, die selbst durch Kochen mit Permanganat nicht vollständig zersetzt wird. Man wird daher, wie Versuche zeigten, vorhandene Eisencarbonate weder vollständig von der Bestimmung ausschließen, noch völlig quantitativ bestimmen können. Die Methode gibt aber auch nicht immer gut übereinstimmende Zahlen, im Gegenteil, man kann sehr starke Differenzen erhalten, wenn man nicht fast bis zur Trockne abdestilliert, da nur in ziemlich konzentrierten Lösungen die Umsetzung eine vollständige ist. Es muß in allen Fällen soviel Flüssigkeit abdestilliert werden, daß die Konzentration am Schlusse der Operation etwa 25 Proz. beträgt. Die Behauptung von Stutzer und Hartleb, daß für die Beurteilung des Kalkbedürfnisses eines Bodens nur der Gehalt an Calciumcarbonat in Betracht komme, ist nicht allgemein gültig, da z. B. die Humusböden keine Spur von Kalkbedürftigkeit zeigen, ohne deshalb kohlensauren Kalk zu enthalten. In diesen Fällen dürfte daher eine Bestimmung des Gesamtkalkes geboten sein, für welchen Zweck Verfasser die Anwendung der von H. Immendorff[2]) angegebenen Methode empfiehlt und die Art ihrer Ausführung näher beschreibt. Das von Passon vorgeschlagene Verfahren zur Kalkbestimmung ist umständlicher in der Ausführung und gibt keine genaueren Resultate. *Dz.*

Franz Heinrich Becker. Verfahren zur Erzeugung von Glas mittels elektrischer Flammenbögen. [D. R.-P. Nr. 101176][3]). — Zur Erzeugung von Glas werden die Rohstoffe in ununterbrochenem Arbeitsgange zunächst auf einem Herde durch den elektrischen Lichtbogen geschmolzen und die geschmolzene Masse dann behufs Klärung und Reinigung in dünner Schicht über eine weitere Reihe übereinander angeordneter, eine Treppe bildender, von elektrischen Flammenbögen bestrahlter Herdflächen gebracht. Um Blasen aus der geschmolzenen Masse zu entfernen, werden auf den Herd-

---

[1]) Landw. Jahrb. 1898, Erg.-Bd. IV, S. 555. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 34, 379; JB. f. 1887, S. 2422. — [3]) Patentbl. 20, 186.

flächen Hindernisse (Erhöhungen, Querschwellen, Ränder) angeordnet, über welche die Glasmasse in dünner Schicht zu fließen gezwungen ist. *Op.*

G. Paul Droßbach. Verfahren zur Entfärbung von Glas. [D. R.-P. Nr. 103441][1]). — Um gewöhnliches Glas, welches infolge eines geringen Eisengehaltes eine grünliche (Eisenoxydul) oder gelbliche (Eisenoxyd) Färbung besitzt, zu entfärben, wurden bislang vorzugsweise die Oxyde von Mangan, Arsen und Antimon verwendet. Selenverbindungen eignen sich für bessere Glassorten als Entfärbungsmittel, verteuern aber wegen ihres hohen Preises die Erzeugnisse erheblich. Durch Versuche wurde festgestellt, daß auch Neodymoxyd und Erbiumoxyd, welche nur wenig Cer oder Praseodym enthalten und in technisch reiner Beschaffenheit einen wohlfeilen Handelsartikel bilden, zur Entfärbung von Glas vorteilhaft verwandt werden können. Die Oxyde oder deren Salze, die beim Glühen Oxyde (Superoxyde) hinterlassen, werden entweder dem Glassatz oder der fertigen Schmelze zugesetzt. *Op.*

Karl Zulkowski. Über die Konstitution des Glases und verwandter Erzeugnisse[2]). — Wird Siliciumdioxyd mit überschüssigen, kohlensauren Alkalien geschmolzen, so entstehen Orthosilikate, sonst immer nur Metasilikat. Um diese Reaktion näher zu erforschen, wurde Kieselsäureanhydrid mit Soda in wechselnden Mengen in einem Platintiegel über dem Gebläse geschmolzen. Aus der Menge des entwickelten Kohlendioxyds (des Schmelzverlustes) läßt sich erkennen, wieviel Alkali sich mit der Kieselsäure verband. Man erhält wegen der Verflüchtigung des Alkalis keine genauen, sondern nur genäherte Resultate. Die durchgeführten Versuche zeigen, daß die Kieselsäure selbst bei Alkaliüberschuß eine ausgesprochene Neigung hat, Metasilikate zu bilden; in der gesamten Glastechnik und Keramik können nur Metaverbindungen gebildet werden, weil die Menge der angewendeten Basen für die Bildung eines Orthosilikates nicht ausreicht. Bei Anwendung von Pottasche statt der Soda gestalten sich die Versuche günstiger, weil die Verluste durch Verflüchtigung von Alkalien viel geringer sind. Wenn man auf 1 Mol. Alkali 2-3-n Moleküle Siliciumdioxyd nimmt, so entstehen die Alkaliverbindungen von Polymetakieselsäuren. Das Maximum von Kieselsäure, welches sich mit Alkali verbinden kann, ist nicht bekannt und von der Schmelztemperatur bis zu einer gewissen

[1]) Patentbl. 20, 538. — [2]) Chem. Ind. 22, 280—292.

Grenze abhängig. Beim Alabasterglas kommen auf 8 Mol. SiO_2 1 Mol. K_2O. Bei den Kalksilikaten, welche eine sehr wichtige Rolle beim Hochofenprozeß spielen, liegen die Verhältnisse analog. Die Zusammensetzung eines Musterglases pflegt man durch die empirische Formel $6\,SiO_2, \overset{II}{M}O, \overset{I}{M}_2O$ auszudrücken. Mylius und Foerster haben es sehr wahrscheinlich gemacht, daß das Glas ein wahres Doppelsilikat sein muß und nicht ein Gemenge von Alkali und Kalksilikat. Ein homogenes Glas, dessen Zusammensetzung der Musterformel entsprechen soll, kann nur unter folgenden Bedingungen hervorgehen: 1. Wenn die Mengen des Siliciumdioxyds und der Basen in dem der Musterformel entsprechenden Verhältnisse zueinander entstehen. 2. Wenn man aus jeder Reihe der in Betracht zu nehmenden Base, welche durch $\overset{II}{M}O$ und $\overset{I}{M}_2O$ bezeichnet werden, nur eine Base auswählt, also nur Kalk oder Bleioxyd oder nur Kali oder Natron. 3. Bei den Alkalien ist jedoch eine Ausnahme mit der Einschränkung gestattet, daß man Kali und Natron gleichzeitig verwenden kann, wenn selbe in äquivalenten Verhältnissen zu einander stehen. Verfasser zeigt an Beispielen, welches Gemisch bei Nichteinhaltung dieser Forderungen entstehen kann und bespricht ferner den Angriff des Wassers auf das Glas. Die Versuche wurden weiter auf die Tonerde ausgedehnt, welche für die Erzeugung des Glases von untergeordneter Bedeutung ist, aber bei den hydraulischen Bindemitteln und dem Hochofenprozesse eine wichtige Rolle spielt; es wird deren Verhalten gegen Alkali- und Calciumcarbonat bei hoher Temperatur besprochen. Wenn man Tonerde mit Kalk oder Calciumcarbonat bis zur völligen Sinterung oder Schmelzung erhitzt, so erhält man Produkte, welche sich so wie korrespondierende Metasilikate verhalten. Die Tonerde bildet auch mit der Kieselsäure Verbindungen, die wieder Säuren sind und dabei gegenseitig eine Einbuße von zwei Valenzen erleiden. Dies erklärt die in der Hüttenpraxis gemachte Beobachtung, daß bei der Schlackenbildung die Tonerde scheinbar neutral figuriert, die Kieselsäure also nicht absättigt. Zwecks Charakterisierung eines Glases u. s. w. empfiehlt der Verfasser den „Sättigungsgrad", worunter der Quotient aus der in Molekülen ausgedrückten Basenmenge durch die Anzahl der sauren Kerne verstanden wird. An mehreren Beispielen wird erläutert, wie man den Sättigungsgrad für Hochöfenschlacken und Glasuren berechnen kann. Zum Schlusse wird noch die Erzeugung von Milchglas durch Zusatz von Kryolith zum Glassatze kurz besprochen. *Dz.*

Oskar Inwald. Studien über die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Phosphatgläsern. [Ein Beitrag zur Kritik des Beinglases][1]). — Die Resultate der Arbeit sind folgende: 1. In normalen Gläsern läßt sich der phosphorsaure Kalk in erheblicheren, beim Erkalten eine gleichmäßige, genügend starke Trübung hervorrufenden Mengen nur bei Anwendung sehr hoher Temperaturen einführen. 2. Das Auflösungsvermögen der normalen Gläser für phosphorsauren Kalk ist nur ein sehr beschränktes, denn schon bei Ersatz von 0,025 Mol. Kieselsäure durch ebensoviel Phosphorsäure läßt sich ein Opalisieren des wieder angewärmten Glases konstatieren. 3. In normalen Gläsern lassen sich nicht mehr als 0,25 Mol. Kieselsäure durch ebensoviel Phosphorsäure ersetzen. 4. Um bei niedrigen Schmelztemperaturen Calciumphosphatgläser zu erhalten, ist es nötig, leichtflüssige Glassätze zu verbinden. Es kann dies geschehen einmal durch Erhöhung des Alkalikalkverhältnisses zugunsten des Alkalis, allerdings unter Verringerung der Widerstandsfähigkeit dieses Glases; zweitens durch Einführung von Borsäure, was sich am meisten empfiehlt, da man dann dem Glas in seinen anderen Bestandteilen eine normale Zusammensetzung geben kann; drittens durch Einführung von Blei statt Kalk. 5. Reine Alkalibleigläser können durch Phosphorsäure nicht getrübt werden. Es ist dazu unbedingt das Vorhandensein von phosphorsaurem Kalk nötig. 6. Die gewöhnlichen, normal zusammengesetzten Kalknatronphosphatgläser sind im Wasser löslicher, als die normalen Kalknatronsilikate. 7. Die Borophosphatsilikate sind widerstandsfähiger als die reinen Phosphatsilikate. 8. Reine Alkalibleiphosphatsilikate sind selbst bei anomalem Alkalibleiverhältnis fast ebenso widerstandsfähig wie die normalen Kalknatronsilikate. 9. Verschiedene Resultate der Versuche bestätigen die gewöhnliche Annahne, daß der phosphorsaure Kalk in den Phosphatmilchgläsern nicht als chemisch gebunden, sondern nur als suspendiert zu betrachten ist. *Dz.*

Karl Barus. Über die Löslichkeit des Glases in Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur[2]). — Verfasser hat schon früher eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von heißem Wasser auf Glas bei 185° durchgeführt, wobei das Wasser durch entsprechenden Druck flüssig erhalten wurde. Der verwendete Apparat wird näher beschrieben. In einer Tabelle sind die Zahlen betreffs der thermischen Ausdehnung und der Zusammendrückbarkeit des Wassers bei 185° und 20 bis 300 Atm.

[1]) Chem. Ind. 22, 376—382. — [2]) Phil. Mag. 47, 104—109.

Druck angegeben. Bei Öffnung der Glasröhren nach dem Abkühlen wurden bei Betrachtung unter dem Mikroskop die Kapillaren teilweise oder vollständig mit einer weißen, glasartigen Schicht bedeckt gefunden. Es zeigt dies, daß das Glas bei der Hydratation in bemerkenswerter Weise anschwillt. Die erhaltenen Resultate werden näher besprochen und auf die Bedeutung derselben für die Erklärung gewisser geologischer Verhältnisse wird hingewiesen. *Dz.*

Karl Barus. Die Absorption von Wasser durch erhitztes Glas [1]). — In Fortsetzung der früheren Arbeit (siehe vorstehendes Referat) wurde der Inhalt einer Reihe von kapillaren Röhren weiter untersucht und die Veränderungen des Glases sowie die Art der gebildeten Lösungen näher in Betracht gezogen. *Dz.*

Wm. Dulles Junr. Ein neues Glas und seine Anwendung [2]). — Verfasser berichtet über ein neues Verfahren zur Herstellung von sehr dünnem, dabei aber für den Laboratoriumsgebrauch doch genügend widerstandsfähigem Hohlglas. Der Vorteil desselben besteht darin, daß es, Temperaturänderungen ausgesetzt, viel widerstandsfähiger ist als dickes Glas, da ja Glas bekanntlich ein schlechter Wärmeleiter ist. Dadurch, daß die Stärke der Gläser geringer wird, können größere Gefäße geblasen werden. Der für die Herstellung des Glases erforderliche Apparat ist von Leon Appert patentiert; das Verfahren wird mit gutem Erfolge von der St. Gobain Company ausgeführt. Mittels einer Form und eines Kernes, welche der gewünschten Größe entsprechen, können Gefäße und Röhren von symmetrischer Gestalt hergestellt und mit färbenden Agenzien versetzt werden. Die Qualität der hergestellten Gläser ist eine solche, daß sie sowohl durch die stärksten Säuren, wie auch durch reinstes destilliertes Wasser keinen Angriff erleiden. Auch die Schwierigkeit, das Glas gleichmäßig rund zu bekommen, ist durch das neue Verfahren überwunden. *Dz.*

Strontium. Baryum.

J. R. Mourelo. Über das mittels Strontiumcarbonat und Schwefeldampf dargestellte phosphorescierende Strontiumsulfid [3]). — Zur Darstellung von phosphorescierendem Strontiumsulfid wurden in eine Porzellanröhre zwei Porzellanschiffchen gebracht, von denen das eine mit Schwefel, das andere mit natürlichem

[1]) Phil. Mag. **47**, 461—479. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **18**, 457—459. — [3]) Compt. rend. **128**, 427—429.

Strontiumcarbonat gefüllt war, und das Rohr unter gleichzeitigem Durchleiten von reinem und trockenem Stickstoff auf Rotglut erhitzt. Die erhaltenen Resultate waren sehr verschieden, je nach der Natur der angewendeten Produkte, der eingehaltenen Temperatur und der Reaktionszeit. Kristallisiertes Strontiumsulfid wurde in keinem Falle erhalten. Bei Anwendung von reinem, alkalifreiem Strontiumcarbonat wurde ein weißes, nicht phosphorescierendes Strotiumsulfid erhalten. Die besten Resultate ergab natürlicher, grauer Strontianit; derselbe bestand aus 96,12 Proz. Strontiumcarbonat, 2,03 Proz. Calciumcarbonat, Spuren von Eisen- und Manganoxyd und 0,18 Proz. Wasser. Das in nicht bestimmbaren Mengen vorhandene Mangan ist für die Phosphorescenz von Wichtigkeit. Auch die angewendete Temperatur hat einigen Einfluß auf die Phosphorescenz; bei lebhafter Rotglut wird das beste Resultat erhalten; bei Weißglut erhält man ein nicht phosphorescierendes Produkt. Der Stickstoffstrom muß ein so langsamer sein, daß man die Gasblasen zählen kann. Wird die kritische Temperatur bei der Herstellung des Strontiumsulfids überschritten, so wird kein phosphorescierendes Produkt mehr erhalten. Die erhaltenen Produkte, während 20 Sekunden dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt, phosphorescieren mit grüngelber Farbe. *Dz.*

J. R. Mourelo. Über die Phosphorescenz des Strontiumsulfids[1]. — Ein und dasselbe Strontiumsulfid zeigt dem zerstreuten Lichte ausgesetzt eine stärkere Phosphorescenz als bei der Belichtung durch die direkten Sonnenstrahlen. Dieselbe Erscheinung wurde bei den Sulfiden des Calciums, Baryums und Zinks beobachtet. Die charakteristische, grünlichgelbe Phosphorescenz beim Strontiumsulfid wird nicht erhalten, wenn dasselbe dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wird. Die ultravioletten Strahlen sind die Haupterreger der Phosphorescenzerscheinungen des Strontiumsulfids. Ein zur maximalen Phosphorescenz gebrachtes Strontiumsulfid kann bei einem anderen Strontiumsulfid Phosphorescenz hervorrufen. Zum Schlusse berichtet der Verfasser über einige Erscheinungen, welche von einer „Autoexzitation“ der Phosphorescenz des Strontiumsulfids herrühren müssen. *Dz.*

John White. Über ein Vorkommen von Baryumverbindungen im Wasser eines artesischen Brunnens[2]. — Das in Derbyshire erbohrte Wasser enthielt in 100000 Tln. 1,77 $BaCO_3$. Das bei weiterer Bohrung in großer Menge erhaltene Wasser war von ganz verschiedener Zusammensetzung; der Gehalt an Baryumchlorid betrug

[1]) Compt. rend. 128, 557—559. — [2]) Analyst 24, 67—71.

in demselben bis 40,70 Tle. Bezüglich des Ursprungs der gefundenen Baryumsalze ist zu bemerken, daß nach Clowes der rote Sandstein von Nottingham mit feinen Kristallen von Baryumsulfat durchsetzt ist, Baryum überhaupt nach Dieulafait einen steten Bestandteil des Urgesteines bildet. Das Sulfat dürfte bei hoher Temperatur durch Kohle reduziert und das gebildete Sulfid durch konzentrierte Kochsalzlösung in Chlorid umgewandelt worden sein, aus welchem dann das Carbonat sich bildet. Weiter gibt Verfasser einige Vorkommen von Baryumchlorid in verschiedenen Quellen an. Trotzdem Baryumverbindungen giftig sind und besonders auf das Herz einwirken, dürften Giftwirkungen beim Genusse des untersuchten Wassers nicht eintreten. *Dz.*

Albert Leroy und Adolphe Segay. Verfahren zur Umwandlung von kohlensaurem Baryt in Baryt. [D. R.-P. Nr. 100969][1]. — Das Verfahren bezweckt, den aus der Raffination von Zucker und Melasse nach dem Barytverfahren herrührenden Baryt auf leichte und billige Weise in Baryt umzuwandeln. Man leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas bei mäßiger Hitze über den getrockneten Baryt. Es bildet sich Schwefelbaryum, $BaCO_3 + H_2S = BaS + CO_2 + H_2O$. Die günstigste Temperatur ist 450°, sowohl mit Rücksicht auf die Schnelligkeit der gewünschten Reaktion als auch auf die Abwesenheit störender Reaktionen, die bei noch höherer Temperatur dadurch leicht eintreten, daß Schwefel, Wasserdampf und Kohlenoxyd nach der Gleichung $CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S$ sich bilden. Der kohlensaure Baryt wird bei dieser Temperatur schnell und vollständig in Schwefelbaryum verwandelt. Dieses wird durch die Einwirkung von Wasserdampf bei einer unterhalb der Rotglut liegenden Temperatur vollständig in Baryt und Schwefelwasserstoff übergeführt nach der Gleichung $BaS + H_2O = BaO + H_2S$. Auch bei dieser Reaktion muß eine zu hohe Temperatur vermieden werden, weil sonst die bekannte Reaktion $BaS + 4\,H_2O = BaSO_4 + 4\,H_2$ eintreten würde. Das Verfahren wird in hintereinander geschalteten Retorten ausgeführt, zwischen welche kleine Kühler ein- und ausgeschaltet werden können. Diese haben den Zweck, den bei der ersten Reaktion etwa auftretenden Wasserdampf aus den Reaktionsgasen zu entfernen. *Op.*

Walther Feld. Verfahren zur Darstellung von Baryumoxyd. [D. R.-P. Nr. 101734][2]. — Die Schwierigkeit, aus Baryumcarbonat durch Brennen Baryumoxyd herzustellen, liegt daran, daß sich an

[1]) Patentbl. 20, 60. — [2]) Daselbst, S. 240—241.

der Oberfläche der einzelnen Stücke eine geschmolzene Schicht bildet, die die weitere Zersetzung des Baryumcarbonats verhindert. Dieses Schmelzen läßt sich nur verhüten, wenn man beim Brennen sorgfältig jeden Feuchtigkeitszutritt unmöglich macht. Das geschieht durch einen luftdichten Abschluß des Ofens nach außen hin, indem man ihn mit einem eisernen Mantel umgibt, und durch Anwendung nur solchen Brennmaterials, das keine Wasserdämpfe entwickelt. *Op.*

Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud und Marnas. Verfahren zur Herstellung von Baryt aus Carbonat in mit Papier ausgekleideten Schmelztiegeln. [D. R.-P. Nr. 104171][1]). — Zahlreiche Versuche, Baryt durch Calcination von Baryumcarbonat herzustellen, entweder allein oder durch Zusatz von Kohlenstaub sind in der Praxis fehlgeschlagen, denn es ergibt sich auf diese Weise eine schlechte Ausbeute, weil die Stoffe, aus welchen die Gefäße, in denen die Reaktion vorgenommen wird, bestehen, durch den Baryt angegriffen werden und das Produkt verunreinigen, und weil die Verbrennungsgase eine schädliche Wirkung haben, da sie immer Wasserdämpfe enthalten, welche eine teilweise Schmelzung der Masse herbeiführen und die Zerlegung des Carbonats stören. Das folgende Verfahren erreicht in gewerblich verwertbarer Weise die Zerlegung des Baryumcarbonats bis auf weniger als 1 Proz. Fein gepulvertes Baryumcarbonat wird innig mit 8 Proz. feinem Kohlenstaub gemischt; diese Mischung wird sodann in einem großen, mit Kartonpapier ausgekleideten Schmelztiegel eingefüllt, dann mit einem Blatt Karton zugedeckt, worauf der Deckel des Schmelztiegels aufgesetzt und mit Lehm verkittet wird. Der Schmelztiegel wird zehn Stunden lang im Flammenofen auf eine Temperatur von 1100 bis 1200° C erhitzt. Durch die Papierausfütterung wird bewirkt, daß der Baryt nicht durch die Masse des Schmelztiegels verunreinigt wird, und daß man denselben Schmelztiegel öfters benutzen kann. Der Baryt ist nur durch etwas Kohle und der Asche des verbrannten Kohlenstaubes verunreinigt. *Op.*

A. Jaboin. Über die Darstellung und die Eigenschaften der kristallisierten Phosphide des Strontiums und Baryums[2]). — Mit Zugrundelegung der von Moissan[3]) angegebenen Darstellung des Phosphorcalciums konnten die Verfasser die Phosphide des Strontiums und Baryums herstellen. Für die Herstellung des *Strontiumphosphids* wurden 100 Tle. Strontiumphosphat und 22 Tle. Ruß nach sorgfältiger Mischung im Perrotschen Ofen erwärmt

[1]) Patentbl. 20, 626. — [2]) Compt. rend. 129, 762—765. — [3]) Dieser JB., S. 618.

und hierauf im elektrischen Ofen im Kohletiegelwärmer drei bis vier Minuten durch einen Strom von 950 Amp. und 45 Volt erhitzt. Die angegebene Erhitzungsdauer muß genau eingehalten werden, da bei ungenügender Erhitzung ein unvollständig reduziertes Produkt entsteht, bei zu langem Erhitzen dem Endprodukte Carbid beigemischt ist. Das Phosphorstrontium ist von rotbrauner Farbe, verändert sich leicht an feuchter Luft, enthält fast immer etwas Graphit und Strontiumcarbid. Die Dichte beträgt 2,68. Wasserstoff ist bei der Temperatur der Erweichung des Glases ohne Einwirkung auf das Phosphid; mit Chlor reagiert es bei 30°, mit Fluor bei gewöhnlicher Temperatur, mit Brom bei 170 bis 175° und mit Jod nahe bei Rotglut. Bei Temperaturen über 300° verbrennt es im Sauerstoffstrome, erst bei höherer Temperatur reagiert es mit Schwefeldampf. Bei einer Temperatur unter Rotglut wirkt gasförmiger Chlorwasserstoff heftiger, während Schwefelwasserstoff und Ammoniak unter gleichen Umständen ohne Einwirkung sind. Wasser entwickelt mit dem Phosphid Phosphorwasserstoffgas, welches im Falle der Erhitzung eine geringe war, sich spontan entzündet und wasserstoffhaltig ist. Konzentrierte Säuren sind ohne Einwirkung, Oxydationsmittel wirken heftig ein. Das *Baryumphosphid* wird in analoger Weise wie die Strontiumverbindung bei Anwendung von 100 Gewtln. Baryumphosphat und 16 Gewtln. Ruß dargestellt. Seine Dichte beträgt 3,183. Es verbrennt in der Chloratmosphäre erst bei 90°, in Bromdampf bei 260 bis 300°. Die den beiden Phosphiden zukommenden Formeln sind P_2Sr_3 bezw. P_2Ba_3. *Dz.*

P. Lebeau. Über die Darstellung und Eigenschaften der Arsenide des Strontiums, Baryums und Lithiums [1]). — Die Darstellung der Strontium-, Baryum- und Lithiumarsenide erfolgte wie die des Calciumarsenids [2]) durch Reduktion der Arseniate mittels Kohle im elektrischen Ofen. Das bisher noch nicht dargestellte *Strontiumarsenid*, As_2Sr_3, wurde durch drei Minuten langes Erhitzen einer Mischung von 100 Tln. Strontiumarseniat und 18 Tln. Kohle mittels eines Stromes von 950 Amp. und 45 Volt erhalten. Das Erhitzen des Gemisches wurde in einem Kohlentiegel oder in einer einerseits geschlossenen Kohlenröhre vorgenommen. Das erhaltene Produkt ist von dunkel rotbrauner Farbe, kristallinischem Bruche und unter dem Mikroskope betrachtet durchscheinend. Nach der Analyse enthielt es als Ver-

[1]) Compt. rend. 129, 47—50; Bull. soc. chim. [3] 21, 931—935. — [2]) Dieser JB., S. 621.

unreinigung etwas Carbid und Graphit. Die Dichte bei 15° ist 3,6. Das Strontiumarsenid reagiert mit Fluor in der Kälte, mit Chlor bei 160°, mit Brom beim Erhitzen über 200°, ebenso mit Jod. Im Sauerstoff und Schwefeldampfe tritt bei dunkler Rotglut Reaktion ein. Das Verhalten gegen Wasser, Metalloxyde und Oxydationsmittel ist ein ähnliches wie das des Strontiumarsenids. Das *Baryumarsenid*, As_2Ba_3, wurde durch Erhitzen einer Mischung von 70 Tln. Baryumarseniat und 10 Tln. Petrolkoks hergestellt. Die Dichte bei 15° ist 4,1. Sein Verhalten gegen die verschiedenen Agenzien ist energischer als das des Calcium- und Strontiumarsenids. — Das *Lithiumarsenid*, $AsLi_3$, wurde dargestellt durch Erhitzen von 160 Tln. trockenen Lithiumarseniat und 40 Tln. Zuckerkohle durch einen Strom von 950 Amp. und 45 Volt während 2 bis 2½ Minuten. Die erhaltene, rotbraune Masse ist durch etwas Carbid und Kohlenstoff verunreinigt. Fluor, Chlor, Brom treten lebhaft schon in der Kälte mit dem Lithiumarsenid in Reaktion. Die meisten Metalloxyde werden durch dasselbe bei niedriger Temperatur reduziert. Durch Einwirkung von Wasser auf alle drei Arsenide entstehen neben Arsenwasserstoff immer etwas Acetylen und Wasserstoff. Die Arsenide dieser Metalle zeigen eine große Ähnlichkeit in ihrer Zusammensetzung und gemäß ihren Eigenschaften mit den entsprechenden Nitriden und Phosphiden. Die Darstellung der anderen Alkaliarsenide (außerdem des Lithiums) gelang wegen der geringen Beständigkeit der Produkte auf diesem Wege nicht. *Dz.*

J. Livingstone R. Morgan. Die Theorie der Trennung des Baryums, Strontiums und Calciums in den gemischten Sulfaten[1]. — Ein Gemisch eines löslichen Sulfats und Carbonats, ebenso auch Ammoniumcarbonat allein führt das Calcium- und Strontiumsulfat in die Carbonate über, während Baryumsulfat unverändert bleibt. In der vorliegenden Arbeit will der Verfasser die Einwirkung der beiden Lösungsmittel erklären, die Wirkung des zugesetzten oder gebildeten Sulfats berechnen und zeigen, in welcher Weise die Theorien der physikalischen Chemie in der analytischen Chemie angewendet werden können. Er geht hierbei von der bekannten Gleichgewichtsgleichung für ein binäres Salz, $Kc = c_1 c_2$, aus, wobei in der gesättigten Lösung das Produkt aus den Konzentrationen der beiden Ionen $c_1 c_2 = const =$ Löslichkeitsprodukt. Mit Zugrundelegung der Zahlen bezüglich der Löslichkeit der Carbonate und Sulfate der Erdalkalien in Wasser

[1] Amer. Chem. Soc. J. 21, 522—527.

von Holleman[1]) werden die entsprechenden Löslichkeitsprodukte, sowie auch die Löslichkeit der Salze in Gegenwart eines gleichen Ions bei einer bestimmten Konzentration berechnet. Aus den angeführten Zahlen ist zu ersehen, daß das Strontium- und Calciumcarbonat weniger löslich sind, als die entsprechenden Sulfate, während beim Baryum das Umgekehrte der Fall ist. Endlich wird die Konzentration der $\bar{C}\bar{O}_3$-Ionen berechnet, welche erforderlich ist, um die Carbonate aus den Sulfaten zu bilden. *Dz.*

F. W. Küster. Über die Trennung von Baryum, Strontium und Calcium durch gemischte Carbonat- und Sulfatlösungen wechselnder Zusammensetzung[2]). — Verfasser macht darauf aufmerksam, daß Morgan (siehe vorstehendes Referat) in seiner Abhandlung über diesen Gegenstand zu Resultaten gelangt ist, die mit bekannten Tatsachen aus dem Grunde in Widerspruch stehen, weil bei der Berechnung des Löslichkeitsproduktes die Hydrolyse nicht berücksichtigt wurde. Die 0,0001 normale Baryumcarbonatlösung ist aber größtenteils gespalten, die Konzentration von CO_3'' ist also viel kleiner als 0,0001. *Dz.*

Bor.

Henri Gautier. Über das Atomgewicht des Bors[3]). — Als Ausgangsmaterial für seine Bestimmungen benutzte Verfasser das Borsulfid sowie das Borcarbid. Das Borsulfid wurde durch Überleiten von trockenem wasserstoffhaltigen H_2S über trockenes, reines, amorphes Bor bereitet. Der Wasserstoff soll die Dissoziation von H_2S unter dem Einflusse der Wärme verringern und die Bildung von Pentasulfid verhüten. Um Feuchtigkeit absolut bei diesem Prozesse auszuschließen, wird das Sulfid direkt unter besonderen Vorsichtsmaßregeln im Wägeglase gesammelt. Zur Analyse wurde das Borsulfid mit verdünnter Natronlauge zersetzt, mit Bromwasser oxydiert und die Schwefelsäuremenge ermittelt. Als Mittel für das Atomgewicht des Bors ergab sich 11,041. Das Borcarbid wurde nach der Methode von Moissan bereitet, indem amorphes Bor und Zuckerkohle in Gegenwart von Kupfer erhitzt wurden, das Kupfer dann mit Salpetersäure, Bor und Kohlenstoff durch Digerieren mit Salpetersäure und chlorsaurem Kalium entfernt und der Borkohlenstoff B_6C mit Chlor zersetzt wurde. Der Kohlenstoffrückstand wurde dann gewogen und nach dem Ver-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 125—139. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 161. — [3]) Compt. rend. 129, 595—598.

brennen als CO_2 wieder gewogen. Als mittleres Atomgewicht ergab sich hierbei 10,997 für Bor. *Tr.*

Henri Gautier. Über das Atomgewicht des Bors[1]). — Verfasser hat im Anschluß an eine frühere Mitteilung über diesen Gegenstand das Atomgewicht des Bors auch noch am Borchlorid und Borbromid ermittelt. Dieselben wurden aus reinem amorphen Bor und ganz reinem Chlor bezw. Brom dargestellt und bildeten klare, farblose Flüssigkeiten, die keine fremden Verunreinigungen (Si, Fe) enthielten. Die Kugeln, die zum Abwägen der Substanz dienten, wurden, um sie vor atmosphärischer Feuchtigkeit zu schützen, mittels einer Quecksilbersaugvorrichtung gefüllt. Bei der Analyse wurde die Substanz mit einem bestimmten Gewichte Wasser behandelt und in der Lösung das Chlor bezw. Brom mit Silberlösung gefällt. Bei dem Borbromid, BBr_3, ergab sich als Mittelwert für das Atomgewicht des Bors 11,021, die entsprechenden mit Borchlorid, BCl_3, angestellten Bestimmungen führten zu dem Werte 11,011. Berücksichtigt man noch diejenigen Werte, die Verfasser bei Borsulfid und Borcarbid für das Atomgewicht des Bors ermittelte, so ergibt sich annähernd die Zahl 11. *Tr.*

Duboin und Gautier. Über die reduzierenden Eigenschaften von Bor und Aluminium[2]). — Verfasser haben auf das Gemenge von Al_2O_3 und Bor bezw. Silicium, das bei der Bereitung des Bors und Siliciums nach dem Goldschmidtschen Verfahren erhalten wird, verschiedene Reagenzien einwirken lassen. Als die Mischung von Al_2O_3 und Bor in einem zur dunklen Rotglut erhitzten Porzellanrohre im Chlorstrome erhitzt wurde, entstand neben $AlCl_3$ Borsäure. Analog verhielt sich das Gemisch bei Einwirkung von Brom bezw. Jod. Mit H_2S resultierte *Borsulfid*, B_2S_3, das sogar kristallisiert erhalten werden konnte. In analoger Weise waren auch die Reaktionen, als die genannten Reagenzien mit einem Gemisch von Al_2O_3 und Si zur Reaktion kamen. Als dieses Gemisch bei lebhafter Rotglut in HCl-Gas erhitzt wurde, ergab sich $AlCl_3$, doch ließ sich die Bildung von $SiCl_4$ bezw. $SiHCl_3$ nicht erreichen. *Tr.*

Victor Lenher und J. S. C. Wells. Prüfungen auf Borsäure[3]). — Die alte Borsäureprüfung wird von den Verfassern insofern modifiziert, als sie in einem Reagenzglase, das mit einem Korke verschlossen ist, in dessen Durchbohrung ein zur Spitze ausgezogenes Röhrchen sich befindet, das Gemisch von Borat,

[1]) Compt. rend. 129, 678—681; Ann. chim. phys. [7] 18, 352—382. — [2]) Compt. rend. 129, 217—218. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 417—420.

Alkohol und Schwefelsäure erhitzen und die Dämpfe des Borsäureesters mit einer Flamme am Rohrende anzünden. Auf diese Weise läßt sich in einer Lösung, die im Kubikcentimeter 0,001 g Bortrioxyd enthält, das Bor noch nachweisen. Kupfer und Baryumsalze wirken hierbei nicht störend. Verfasser haben dann noch vergleichende Versuche mit anderen Borsäureprüfungen angestellt. Bei der alten Borsäureäthermethode ist die Empfindlichkeitsgrenze 0,01 g, bei der Glycerinmethode 0,001 g, bei der Fluorbormethode 0,01 g und bei der Curcumamethode 0,0001 g. *Tr.*

F. A. Gooch und Louis Cleveland Jones. Die Bestimmung der Borsäure [1]). — Rosenbladt [2]) hat zur Bestimmung der Borsäure in ihren Salzen vorgeschlagen, diese Stoffe mit Schwefelsäure zu behandeln, das Ganze dann mit Methylalkohol zu destillieren, das Destillat über MgO abzudampfen und den Rückstand zu glühen und zu wägen. Es ist später dann, unabhängig von der Rosenbladtschen Methode, von dem einen der beiden Autoren ein Verfahren [3]) beschrieben worden, bei dem statt der Schwefelsäure Essigsäure bezw. Salpetersäure, sowie statt des MgO die Anwendung von CaO empfohlen wurde. Da von Reischle [4]) die Behauptung aufgestellt worden ist, daß das Austreiben der Borsäure bei der Destillationsmethode mit Essigsäure bezw. Salpetersäure keine guten Resultate liefere, so haben Verfasser einige Versuchsreihen angeführt, aus denen hervorgeht, daß unter Einhaltung der richtigen Versuchsbedingungen sehr gute Analysen erhalten werden können. Um bei diesem Verfahren die Anwenwendung von allzu viel Kalk zu vermeiden, der dann nötig wird, wenn das Destillat durch Anwendung von zu viel Säure zu sauer wird, bringt man zweckmäßig in die Retorte etwas Phenolphtaleïn und setzt nur so lange Salpetersäure hinzu, bis eine deutlich saure Reaktion wahrnehmbar ist. Ein Überschuß von zu viel Salpetersäure im Destillat ist nachteilig, da sonst beim Vergleichen des über Kalk abgedampften Destillates der Rückstand leicht verpuffen kann. Erhitzt man erst im Glühturme und dann erst über freiem Feuer, so tritt eine solche Verpuffung jedoch nicht ein. Durch Verwendung von Essigsäure lassen sich gleichfalls Verpuffungen vermeiden, doch wird man auch in diesem Falle sich zweckmäßig erst des Glühturmes bedienen. Nach Jones ist selbst Kohlensäure stark genug, um die Borsäure mit Methyl-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 417—426; Sill. Am. J. [4] 7, 34—40. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 26, 21; JB. f. 1887, S. 2413. — [3]) Amer. Chem. J. 9, 23; JB. f. 1887, S. 2413. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 26, 512.

alkohol völlig zu verflüchtigen. Das Verfahren von Thaddeeff, bei welchem die Borsäure in Form von Kaliumborfluorid zur Wägung kommt, zeigt beträchtliche Verluste, es dürfte dies also kein zweckmäßiger Ersatz für den Kalk sein, der, wie entsprechende Versuche der Verfasser zeigen, sich recht wohl trotz seiner hygroskopischen Eigenschaften zur Gewichtskonstanz bringen läßt. Verfasser haben jedoch nach einem passenderen Ersatz für CaO gesucht und gefunden, daß Natriumwolframat, welches zur Beseitigung jeder Spur von Carbonat mit einem geringen Überschuß von Wolframsäure geschmolzen ist, sich zu diesem Zwecke sehr gut eignet, da es nicht hygroskopisch ist. Man läßt zweckmäßig das Wolframat längere Zeit mit dem Destillat in Berührung, bevor man abdampft. Auch bei der Anwendung dieser Modifikation ist ein großer Säureüberschuß im Destillat zu vermeiden. *Tr.*

Cleveland Jones. Methode zur Borsäurebestimmung[1]). — Das Prinzip der Methode ist folgendes: Die Säure der mit Salzsäure angesäuerten und mit 5 ccm $BaCl_2$-Lösung versetzten Borsäurelösung wird mit einem Gemisch von Jodkalium und jodsaurem Kalium, dem etwas Stärke zugesetzt ist, neutralisiert, das Jod dann mit Natriumthiosulfat gebunden und dann die frei gemachte Borsäure nach Zusatz von Mannit und Phenolphtaleïn mit Natronlauge titriert. Borsäure macht aus dem genannten Gemisch kein Jod frei, man kann also in dieser Weise, nachdem man durch die stärkere Salzsäure die Borsäure in Freiheit gesetzt hat, die überschüssige Salzsäure neutralisieren. Sollte ein größerer Salzsäureüberschuß zu beseitigen sein, so wird man zweckmäßig, bevor man das Jodidjodatgemisch zufügt, den größten Teil der Säure abstumpfen. Bei dem Titrieren unter Anwendung von Phenolphtaleïn läßt man NaOH bis zur Rosafärbung zufließen, entfärbt dann durch Zusatz geringer Mengen von Mannit und fährt nun so lange mit dem abwechselnden Zusetzen von Alkali und Mannit fort, bis durch Mannit nicht wieder Entfärbung entsteht. Der oben erwähnte Zusatz von $BaCl_2$ erfolgt, um einen deutlichen Umschlag der Jodstärkefarbe durch Thiosulfat erkennen zu können. *Tr.*

Louis Cleveland Jones. Eine jodometrische Methode zur Borsäurebestimmung[2]). — Verfasser teilt im Anschluß an seine frühere Arbeit[3]), die eine alkalimetrische Bestimmung der Borsäure behandelt, mit, daß die durch Einwirkung von Mannit auf

[1]) Sill. Am. J. [4] 7, 147—153; Zeitschr. anorg. Chem. 20, 212—220. — [2]) Sill. Am. J. [4] 8, 127—132; Zeitschr. anorg. Chem. 21, 169—176; Chem. Soc. J. 75, 722—725. — [3]) Sill. Am. J. [4] 7, 147.

Borsäure entstehende Säure unter ganz besonderen Bedingungen aus einem Gemisch von Jodkalium und jodsaurem Kalium quantitativ eine Menge Jod abscheidet, die der in der Lösung vorhandenen Menge BOOH äquivalent ist. Der Vorgang entspricht der Gleichung ($5 KJ + KJO_3 + 6 BOOH = 3 J_2 + 6 BOOK + 3 H_2O$). Die saure Bormannitverbindung verhält sich, wenn konzentrierte Lösung und mäßig tiefe Temperatur vorliegen, wie eine starke Säure. Ähnlich dem Mannit wirkt auch Glycerin, wie aus vergleichenden Versuchen des Verfassers sich ergibt, doch hat die aus Borsäure und Mannit entstehende Verbindung stärker saure Eigenschaften als eine analoge Verbindung der Borsäure mit Glycerin. Wenn man bei dem Verfahren, wie es Verfasser früher beschrieben hat, das durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Jod sofort mit Thiosulfat entfärbt und dann hieran gleich die Titration der Borsäure anschließt, so ist der Fehler, der von der Mannitborsäure entstehen kann, selbst in konzentrierten Lösungen sehr gering. Verfasser hat nun auf Grund der obigen Tatsache folgendes Verfahren ausgearbeitet. Das Borat wird in möglichst wenig HCl gelöst, die Lösung schüttelt man gut durch, um die CO_2 zu entfernen, und verdünnt so weit, daß beim Zusatz des Jodat-Jodidgemisches auf je 25 bis 30 ccm der Lösung 1 dg B_2O_3 zugegen ist. Die Salzsäure wird, bevor man das Jodgemisch zufügt, nahezu durch NaOH abgestumpft. Man setzt zu der noch deutlich sauer reagierenden Lösung dann 3 bis 5 ccm KJ (40 Proz.) und 5 bis 10 ccm einer 5 proz. Kaliumjodatlösung, entfärbt dann das Jod mit Thiosulfat und fügt von neuem nach gutem Umschütteln wieder Jod bis zur Gelbfärbung hinzu. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Mannit gesättigt (für 50 ccm etwa 10 bis 15 g), mit einem gemessenen Überschuß einer Thiosulfatlösung versetzt, um das durch Mannit frei gemachte Jod sofort zu binden, eventuell nochmals mit Mannit gesättigt und schließlich nach 40 bis 60 Minuten langem Stehen in der Kälte das Thiosulfat mit Jod zurücktitriert. Das Verfahren gab befriedigende Resultate. *Tr.*

A. Wynther Blyth. Bestimmung der Borsäure, hauptsächlich durch physikalische Prozesse[1]). — Werden 50 mg reine Borsäure mit 50 ccm Methylalkohol destilliert, so geht der größere Teil der Borsäure in das erste Fünftel des Destillates über, während, wenn man Wasser anwendet, nur sehr wenig der Säure in die ersten zwei Fünftel übergeht und der größte Teil zurückbleibt, selbst wenn man bis zur Trockne destilliert. Glycerin, Mannit und

---

[1]) Chem. Soc. J. 75, 722—725.

Weinsäure vermindern die Flüchtigkeit der Borsäure in methylalkoholischer Lösung. Es ist längst bekannt, daß Weinsäure, Mannit oder Verbindungen der Mannitgruppe durch Borsäure eine Vermehrung ihres Drehungsvermögens erfahren. Verfasser hat nun zu einer Methylalkohollösung von r-Weinsäure wechselnde Mengen Borsäure gefügt und an diesen Lösungen die spezifische Drehung ermittelt. Mit zunehmender Borsäuremenge tritt eine Zunahme im Drehungsvermögen ein und ließe sich auf diesem Wege die Borsäuremenge polarimetrisch feststellen. Bei der Prüfung der Borsäurebestimmung durch Kohlensäureverlust ergab sich, daß man konstante Resultate erhält, wenn man Borsäure mit Natriumcarbonat kocht, $Na_2CO_3 + 4\,H_3BO_3 = Na_2B_4O_7 + CO_2 + 6\,H_2O$. Für jedes Milligramm Borsäure werden 0,177 mg CO_2 ausgetrieben. Die Bestimmung geschieht in einem besonderen Apparate. Auch die Leitfähigkeit der Borsäure in Natriumcarbonatlösung hat Verfasser ermittelt. Man kann diese Methode mit der CO_2-Verlustmethode vereinigen. 5 ccm einer 6 proz. Natriumcarbonatlösung kocht man mit Borsäure, verdünnt dann auf 100 ccm und bestimmt die Leitfähigkeit nach Kohlrauschs Telephonmethode, sowie den CO_2-Verlust in derselben Lösung. *Tr.*

Rudolf Schwartz. Über die Bestimmung der Borsäure im Borkalk [1]). — Verfasser teilt zunächst seine Erfahrungen über die gewichtsanalytische Methode mit, die er nach Gilbert [2]) ausgeführt hat und bei der die Menge der Borsäure sich aus der Differenz ergibt. Er fand hierbei im Borkalk 41,85 Proz. Außerdem hat er die maßanalytische Methode nach Honig und Spitz zur Bestimmung der Borsäure benutzt, indem er nach Aufschließen des Borkalks die Borsäure bei Gegenwart von überschüssigem Glycerin und Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titrierte. Das Aufschließen geschieht entweder mit Salzsäure oder mit CO_2. Im ersteren Falle digeriert man mit Salzsäure in gelinder Wärme oder durch längeres Stehenlassen und neutralisiert dann mit Natronlauge unter Zusatz von wenig Methylorange. Bei der Aufschließung mit CO_2 leitet man eine halbe Stunde unter häufigem Umschwenken CO_2 ein, läßt dann den verschlossenen Kolben unter häufigem Schwenken zwei Stunden stehen, filtriert, wäscht nach, engt auf dem Wasserbade auf 20 ccm ein und neutralisiert dann unter Anwendung von Methylorange. Die nach der einen oder anderen Weise vorbereitete Lösung wird dann nach Zusatz von

[1]) Chemikerzeit. 23, 497. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 531; JB. f. 1893, S. 2096.

Glycerin und Phenolphtaleïn mit Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert. Die Natronlauge muß CO_2-frei und das Glycerin neutral sein. Die Resultate nach der maßanalytischen Methode ergaben 41,70 Proz. B_2O_3 und 41,71 Proz. B_2O_3. *Tr.*

George W. Sargent. Die quantitative Bestimmung von Borsäure in Turmalin[1]). — In dieser sehr umfangreichen Arbeit gibt Verfasser zunächst ein historisches Resümee über die vielen Arbeiten, welche sich mit der quantitativen Borsäurebestimmung befassen. Hieran schließt sich eine Beschreibung seiner eigenen Versuche. Die Bestimmung der Borsäure nach der Methode von Thompson ergab bei Borax gute Resultate. Versuche, die Borsäure aus Turmalin zu isolieren und dann zu bestimmen, führten, als Turmalin behufs Zersetzung mit metallischem Mg oder mit $CaCO_3$ erhitzt wurde, nicht zum Ziele. Als das Mineral mit Alkalicarbonat geschmolzen, das Bor aus saurer Lösung als Methylester verflüchtigt und die Borsäure dann nach der Methode von Thompson bestimmt wurde, wurden günstige Resultate erhalten. Man kann die Destillation beschleunigen, wenn man sie mittels Luftstrom ausführt. Hierbei ist zu bemerken, daß unreiner Methylalkohol eine völlige Verflüchtigung der Borsäure verhindert. Im Borax ließ sich Borsäure nach der Methode von Smith durch Titrieren des Mangansulfatüberschusses oder durch Titration des mit Bortrioxyd verbundenen Mangans ermitteln, während sich die Methode für Turmalin nicht anwenden ließ. Weiterhin wurde die Hönig- und Spitz-Methode geprüft und versucht, durch Kalk die Verflüchtigung der Borsäure während des Abdampfens zu verhindern. Durch zweimaliges Schmelzen der unlöslichen Oxyde mit Alkalicarbonat kann man die Borsäure trennen. Zieht man die Schmelze dann im Rückflußkühler mit Chlorammon aus, dampft die Lösung mit Kalk zur Trockne, glüht den Rückstand, um Kieselsäure und Aluminium unlöslich zu machen und digeriert schießlich mit Natriumcarbonat, so erhält man Borax, in dem Borsäure nach der Methode von Thompson sich titrieren läßt. Zum Schluß äußert sich Verfasser über die Konstitution des Turmalins und führt ein Verzeichnis aller derjenigen Arbeiten an, die eine Borsäurebestimmung zum Gegenstand haben. *Tr.*

S. Tanatar. Notiz über Perborate[2]). — Verfasser teilt mit, daß die Perborate, die er für sehr haltbar angesehen hatte, beim längeren Aufbewahren sich doch zersetzen. Der Rückstand des

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 858—888. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 162; vergl. JB. f. 1898, S. 634.

ein Jahr lang aufbewahrten Ammonsalzes enthielt Ammoniumnitrit und -nitrat. Das Natriumsalz hatte 30 Proz. des aktiven O verloren. Kohlensäurehaltige Luft wirkt noch schneller zersetzend auf die Salze ein. Verfasser teilt ferner mit, daß Perborate nicht durch Einwirkung von Chlor und unterchlorigsaure Alkalien auf Orthoborate entstehen, sondern daß Perborate durch ClONa schon in der Kälte unter Sauerstoffentwickelung zersetzt werden. Kobaltoxyd wirkt auf Natriumperborat katalytisch zersetzend unter O-Entwickelung. Elektrolyse zersetzt gleichfalls die Perborate, daher kann die Elektrolyse nicht als Darstellungsmethode dienen. Leitet man ozonisierten Sauerstoff in eine konzentrierte, gekühlte Lösung von Natriumorthoborat eine Stunde lang ein, so entsteht kein Perborat. *Tr.*

P. Melikoff und S. Lordkipanidze. Fluorhyperborate[1]). — Die Untersuchung zeigt, daß, wenn auch die Überborsäure selbst keine salzartigen Verbindungen mit Metallhyperoxyden gibt, doch andererseits die Fluorhyperborsäure hierzu imstande ist. Das *Kaliumfluorhyperborat*, $K_4B_4Fl_4O_{11} + H_2O$, erhält man, wenn das Kaliumsalz der Fluorborsäure ($B_2O_3 . 2KFl$), das man durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit Fluorkalium bereitet, in wenig Wasser gelöst wird und zu dieser Lösung drei bis vier Teile H_2O_2 sowie wenig KOH gefügt werden. Auf Alkoholzusatz entsteht eine klebrige Masse, die beim Zerreiben in ein kristallinisches Pulver übergeht. Durch Lösen in wenig Wasser, Zusatz von wenig H_2O_2, NaOH und Alkohol wird das Salz gereinigt. Es bildet rhombische Prismen bezw. Kugeln, die in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich sind. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt daraus H_2O_2, konzentrierte liefert mit dem trockenen Salze ozonisierten Sauerstoff. Die Verbindung ist das Kaliumsalz der Fluorpyroperborsäure, deren Wasserstoff durch (OK) ersetzt ist. Man erhält dasselbe Salz auch aus dem Kaliumsalz der Orthofluorborsäure $(KO)_2BFl$ und H_2O_2. *Tr.*

P. Melikoff und S. Lordkipanidze. Fluorhyperborate[2]). — Löst man das in einer früheren Mitteilung[3]) beschriebene Salz $B_4K_4Fl_4O_{11}$ in überschüssigem H_2O_2 und läßt hierauf Alkohol einwirken, so entsteht erst ein klebriger Niederschlag, der rasch in durchsichtige, isotrope Kristallkügelchen sich verwandelt, die dieselben Eigenschaften wie das ursprüngliche Salz besitzen. Dieses *Salz* entspricht aber der Formel $K_2B_2Fl_2O_6$ oder $KO.OBFl.O.O.BFl.O.OK + H_2O$, bildet also eine Fluorhyperborsäure, deren

[1]) Ber. 32, 3349—3351. — [2]) Daselbst, S. 3510—3512. — [3]) Daselbst, S. 3349.

Wasserstoff durch (OK) ersetzt ist. Das *Ammoniumsalz*, $(NH_4)_2 B_2Fl_2O_6 + 3H_2O$, erhält man, wenn äquivalente Mengen von Borsäure und Fluorammon in wenig Wasser gelöst werden und man zu dieser Lösung überschüssiges H_2O_2, Ammoniak und Alkohol fügt. Das Salz bildet ein weißes, kristallinisches Pulver von ziemlicher Beständigkeit. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Erwärmen unter O-Entwickelung und Bildung von Ammoniumnitrit. *Tr.*

Aluminium.

A. Ditte. Über einige Eigenschaften des Aluminiums[1]). — Trotz seiner hohen Oxydationswärme wird Aluminium von Wasser und verdünnten Säuren wenig angegriffen. Seine Unveränderlichkeit ist jedoch nur scheinbar, da in den meisten Fällen das Metall mit einer sehr dünnen schützenden Schicht von Aluminiumoxyd oder Gas sich bedeckt. Während Aluminium von einer Chlornatriumlösung nicht angegriffen wird, erfolgt eine Einwirkung auf das Metall, wenn die Salzlösung Sauerstoff oder Kohlensäure enthält. Es bilden sich Natriumcarbonat und Natriumaluminat, das bei Anwesenheit von gelatinösem Aluminiumoxyd oder Kohlensäure Veranlassung zur Bildung von kristallisiertem Aluminiumoxyd gibt. Ähnlich verläuft der Vorgang auch beim Meerwasser; unter dem Einflusse der Kohlensäure werden die neben dem Chlornatrium im Meerwasser enthaltenen Chloride des Calciums und des Magnesiums exothermische Reaktionen geben müssen. Die unlöslichen Carbonate des Kalks und des Magnesiums, gemischt mit Aluminiumhydroxyd, werden dann auf dem Metalle eine unlösliche Schicht bilden, die aber permeabel ist. Wäscht man solches mit einer Schicht bedeckte Aluminium nicht gut ab, so schreitet die Einwirkung langsam fort und das Aluminium wird in derselben Weise angegriffen, wie es antike Kupfergegenstände sind, die sich in salzhaltigen Wässern befunden haben. *Tr.*

Alfred Ditte. Über die Eigenschaften des Aluminiums[2]). — Der Inhalt dieser Arbeit ist identisch mit demjenigen der an anderer Stelle schon besprochenen Mitteilung[3]). *Tr.*

A. Ditte. Über die Eigenschaften und die Verwendung von Aluminium[4]). — Verfasser hat weitere Untersuchungen mit Aluminiumlegierungen (3 bis 6 Proz. Cu) angestellt, die zu militärischen

---

[1]) Compt. rend. **128**, 195—201. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **16**, 152—162. — [3]) Compt. rend. **127**, 919—924; vergl. JB. f. 1898, S. 638. — [4]) Compt. rend. **128**, 793—799; Ann. chim. phys. [7] **17**, 145—173.

Ausrüstungsstücken Verwendung gefunden haben. Er zeigt, daß solche Legierungen durch verdünnte Lösungen von Alkalicarbonat, Salzwasser und Meerwasser in Berührung mit atmosphärischer Luft angegriffen werden. Nahrungsmittel, die Essig, Fruchtsäfte enthalten, verändern gleichfalls das Metall an der Oberfläche, und diese Zerstörung schreitet allmählich weiter. Auch die elektromotorischen Kräfte, die in Berührung mit verschiedenen Metallen entstehen, können zerstörend auf das Metall wirken. Infolge dieser leichten Veränderung, welche das Metall unter den verschiedensten Umständen erfahren kann, hält er das Metall für industrielle Verwendung wenig geeignet. *Tr.*

Henri Moissan. Über die Verwendungen des Aluminiums [1]). Bezugnehmend auf die Arbeiten von Ditte kann Verfasser sich nicht einverstanden erklären mit den Schlüssen, die genannter Autor bezüglich der Verwendung des Metalls aus seinen Untersuchungen zieht. Durch Beispiele belegt Verfasser die Fortschritte, welche die Aluminiumindustrie in bezug auf Reinheit des Metalls und seiner Legierungen im Laufe der letzten Jahre zu verzeichnen hat. Er veröffentlicht einen Bericht über die Erfahrungen, die man in der Armee mit diesem Metalle gemacht hat, desgleichen führt er Versuche an, die in seinem eigenen Haushalte sowie in einem größeren Restaurant mit Aluminiumgeschirr gemacht worden sind und die nur als günstige zu bezeichnen sind. Man dürfe von diesem Metalle schließlich auch nicht zu viel verlangen. Daß gewisse Leute schon von einem Aluminiumzeitalter gesprochen, das sei ebenso übertrieben gewesen, wie wenn man das Metall jetzt ganz verwerfen wolle. Auf Grund seiner Erfahrungen glaubt Verfasser an die Schlüsse Devilles, der diesem Metall eine weitgehende Anwendung zuerkannte, vorausgesetzt, daß man es wohlfeil bereiten lerne. *Tr.*

A. Ditte. Über die Verwendung von Aluminium [2]). — Verfasser antwortet auf die Einwände, die von seiten Moissans bezüglich der Verwendung des Aluminiums zu Wirtschafts- und Ausrüstungsgerätschaften gemacht worden sind. Er hält an seinen früheren Aussagen über die Verwendbarkeit dieses Metalles fest und ist der Ansicht, daß bei der großen Veränderlichkeit dieses Metalls die illusorischen Hoffnungen, die man anfangs in dieses Metall gesetzt hat, sich nicht verwirklichen lassen dürften. *Tr.*

Chemische Thermoindustrie. Verfahren zum Erhitzen von Metallen durch Benutzen chemischer Reaktionswärme. [D. R.-P.

[1]) Compt. rend. 128, 895—901. — [2]) Daselbst, S. 971—975.

Nr. 102985][1]). — In dem bereits patentierten Verfahren[2]), bei welchem zur Erhitzung von Metallen die Reaktionswärme eines Gemisches von fein verteiltem Aluminium bezw. Aluminium mit Magnesium einerseits mit Sauerstoff-, Schwefel- u. s. w. Verbindungen anderer Metalle und Metalloide benutzt wird, kann das Aluminiummetall bis zu einem gewissen Grade durch Kohle ersetzt werden. Bei derartigen Mischungen gibt das Aluminium die nötige hohe Temperatur, um die Fortführung der Reaktion durch die Kohle zu ermöglichen. Es hat sich nun gezeigt, daß an Stelle des Aluminiums bezw. der Aluminium-Magnesiummischung auch Kohlenstoffverbindungen der Metalle (Carbide) verwendet werden können. Im allgemeinen sind die mittels der Carbide zu erhaltenden Temperaturen geringere als die mit Aluminium zu erhaltenden und es liegt ganz im Belieben, für jeden einzelnen Zweck durch Mischungen von Aluminium und Carbiden jede gewünschte Temperatur zu erhalten. — Die mit dem Aluminium reagierenden Körper können Oxyde, Sulfide aber auch Halogenide sein. Auch hierbei läßt sich das Aluminium durch Kohle bezw. Carbide ersetzen. *Op.*

G. Weil u. Alfred Levy. Verfahren zur Herstellung dunkler Metallüberzüge auf Aluminium. [D. R.-P. Nr. 100889][3]). — Vorliegende Erfindung ermöglicht es, Aluminiumgegenstände in einer einzigen Operation mit einem fest anhaftenden, dunklen Metallüberzuge zu versehen, so daß man nicht wie bisher nötig hat, auf dem Aluminium vorerst einen Zink- oder Quecksilberbeschlag anzubringen, welcher dann nachträglich geschwärzt wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium oberflächlich mit einer alkalischen Lösung eines Metallsalzes behandelt wird, dessen Oxyd sich im Überschusse des Alkalis löst, und welches bei elektrolytischer Zersetzung vermittelst des Stromes oder vermittelst elektropositiver Metalle sein Metall in fein verteiltem Zustande ausscheiden kann. Als solche Metalle eignen sich vorzüglich Nickel- und Kobaltlösungen, obschon es nicht ausgeschlossen erscheint, das Verfahren auf andere Metalle derselben Art, wie Kupfer, anwenden zu können. Durch diese stark alkalischen Lösungen wird das Aluminium oberflächlich geätzt, worauf es sich sofort mit der alkalischen Lösung unter Entstehung eines feinen Niederschlages von Metall umsetzt, der sich wie auf einer Elektrode festsetzt. Man kann die Reaktion zweckmäßigerweise

[1]) Patentbl. 20, 437. — [2]) JB. f. 1898, S. 248; D. R.-P. Nr. 97585. — [3]) Patentbl. 20, 89.

durch Zufügung von Salzen, wie Salmiak, schwefelsaurem Ammon u. s. w. und von Cyanverbindungen beschleunigen und dieselbe durch Erwärmen oder durch Anwendung des elektrischen Stromes unterstützen. Bei Anwendung des elektrischen Stromes ist die Verwendung einer unlöslichen Anode (Kohle oder Platin) vorteilhaft. Eine geeignete Badzusammensetzung ist z. B. folgende: ein Pfund Nickel- oder Kobaltchlorid, in 100 Litern Wasser gelöst, wird mit einem Handelsammoniak bis zum Lösen des entstandenen Niederschlages versetzt und dieser Lösung werden noch je ein Pfund Salmiak und Cyankalium und erforderlichenfalls noch vier Pfund Schwefelcyankalium zur Erreichung besonders tiefschwarzer Färbungen zugesetzt. *Op.*

G. Weil und A. Levy. Herstellung galvanischer Metallüberzüge auf Aluminium. [D. R.-P. Nr. 102 965][1]. — Die in der Galvanostegie üblichen Bäder erhalten einen Zusatz von Dioxybenzolverbindungen, insbesondere von Brenzkatechin und Hydrochinon. Dadurch, daß diese organischen Reduktionsmittel auf das zu plattierende Aluminium selbst einwirken, wird ein fester, galvanischer Metallniederschlag auf demselben erzeugt. *Op.*

Otto Paul Nauhardt. Verfahren zur Versilberung von Aluminium. [D. R.-P. Nr. 100 786][2]. — Die Versilberung von Aluminium erfolgt in einem kalten Bade, welches Silbernitrat und Cyankalium in ungefähr gleichen Mengen, sowie ein Alkaliphosphat, insbesondere Ammoniumphosphat, enthält. *Op.*

Otto Paul Nauhardt. Verfahren zur Vernickelung und Verkupferung von Aluminium [D. R.-P. Nr. 101 628][3]. — Das für die Versilberung dienende Bad wird durch den Ersatz des Silbersalzes durch das entsprechende Kupfer- oder Nickelsalz für die Verkupferung oder Vernickelung des Aluminiums brauchbar. *Op.*

Adolphe Minet. Über die Unreinheiten des Aluminiums[4]. — Der Siliciumgehalt des Aluminiums, welcher an einer Probe vom Jahre 1890 noch 0,9 betrug, ist an einer Probe von 1897 bis auf 0,02 reduziert; nicht so groß ist die Verminderung des Eisens, die in beiden genannten Proben 0,4 bezw. 0,12 betrug. Verfasser beschreibt dann verschiedene Ofenkonstruktionen und zeigt, daß man unter gewissen Bedingungen ein fast reines Aluminium herstellen kann, in dem nur Spuren von Silicium enthalten sind. *Tr.*

Ludwig Mach. Aluminium-Magnesiumlegierung. [D. R.-P. Nr. 105 502][5]. — Durch Versuche ist festgestellt, daß zwecks

---

[1]) Patentbl. 20, 437. — [2]) Daselbst, S. 35. — [3]) Daselbst, S. 217. — [4]) Compt. rend. 128, 1163—1167. — [5]) Patentbl. 20, 887.

Erzielung einer großen Bearbeitungsfähigkeit und hohen Festigkeit bei Herabsetzung des spezifischen Gewichtes des Reinaluminiums nicht weniger als 10 und nicht mehr als 30 Gewichtsteile Magnesium auf 100 Gewichtsteile Aluminium zugesetzt werden dürfen. Am günstigsten wirkt ein Verhältnis von 10 bis 25 Tln. Magnesium auf 100 Tle. Aluminium. Man kann dieser Aluminium-Magnesiumlegierung Schwermetalle und Legierungen von solchen, wie Kupfer, Nickel, Wolfram, Neusilber, hinzufügen. Es hat sich aber gezeigt, daß man bei derartigen Zusätzen noch die besten Resultate erzielt, wenn man nur soviel von dem Schwermetall der jeweiligen Magnesium-Aluminiumlegierung zugesetzt wird, daß das spezifische Gewicht des reinen Aluminiums nicht überschritten wird. *Op.*

Georges Lemoine. Einwirkung von Magnesium und von Aluminium auf ihre Salzlösungen [1]). — Bekanntlich vermögen beide Metalle bereits in der Kälte, wenn auch nur langsam, das Wasser zu zersetzen. Viel rascher erfolgt diese Zersetzung aber in einer Salzlösung, indem z. B. bei Magnesiumchlorid das Oxydhydrat sich bildet: $MgCl_2 + m Mg + m H_2O = MgCl_2 + m H_2 + m MgO$. Nach einer gewissen Zeit hört jedoch die Gasentwickelung auf, da das Reaktionsprodukt (Oxydhydrat oder basisches Salz) den Kontakt aufhebt. Filtriert man jedoch und bringt die Flüssigkeit mit einer neuen Menge Metall in Berührung, so beginnt die Reaktion wieder. Verfasser haben nun die Reaktionsgrenze an verschiedenen Magnesiumsalzen ermittelt, desgleichen auch mit Aluminiumsalzen und suchten die Reaktion in folgender Weise zu erklären. Es tritt eine partielle Zersetzung der Salze ein, die, wenn sie auch noch so gering sein mag, den Angriff des Metalls einleitet. Beim Chlormagnesium muß sich zunächst ein Oxychlorid bilden, das anfangs in Lösung bleibt, bald aber unter Abscheidung von MgO zerfällt. Zink und Kobalt bewirken mit konzentrierten Lösungen ihrer Chloride keine Gasentwickelung. *Tr.*

P. Degener. Über die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen schwache Säuren [2]). — Schweflige Säure hat nach Verfasser fast keine Einwirkung auf Aluminium. Als Rübendicksäfte verwendet wurden, vollzog sich diese Reaktion jedoch prompt und momentan, obgleich hier auch schwache organische Säuren mitwirkten. Es stellte sich heraus, daß anwesende Chloride die Ursache waren. Zusatz von Kochsalz zu schwefliger Säure führte

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 802—807; vergl. diesen JB., S. 603. —
[2]) Hygien. Rdsch. 9, 116—117.

die Reaktion sofort ein. Kochsalz befördert auch die Löslichkeit des Aluminiums in Essigsäure sowie in Alaunlösung. Es ist daher bei der allgemeinen Verbreitung des Chlornatriums dieser Umstand zu berücksichtigen. *Tr.*

William H. Hess u. E. D. Campbell. Eine neue Methode der direkten Aluminiumbestimmung in Anwesenheit von Eisen, Mangan, Calcium und Magnesium [1]). — Zu der erhitzten Lösung der Substanz gibt man vorsichtig so lange verdünntes Ammoniak, als der entstehende Niederschlag sich wieder auflöst, fügt dann Ammoniumbisulfit hinzu, bis die Lösung farblos ist und gibt schließlich 1 bis 2 ccm Phenylhydrazin zum ganzen, event. auch wohl noch etwas Ammoniak außerdem hinzu, wenn keine bleibende Fällung entstehen sollte. Die Fällung besteht nunmehr aus Aluminiumhydroxyd und Aluminiumphosphat. Man filtriert und wäscht mit warmem Wasser aus, das etwas Phenylhydrazinbisulfit enthält. Man wäscht so lange aus, bis das Waschwasser mit Schwefelammon kein Eisen mehr anzeigt. Nach dem Glühen im Platintiegel enthält der Rückstand neben Tonerde noch P_2O_5. In einer besonderen Probe bestimmt man die Phosphorsäure und zieht diese dann von obiger Menge ab. Auch Chrom wird quantitativ von Phenylhydrazin gefällt und läßt sich so von Eisen trennen. Calcium, Magnesium, Mangan, Kobalt und Nickel werden nicht gefällt. *Tr.*

N. Beketoff. Die direkte Bestimmung der Bildungswärmen der Haloidverbindungen. Bromaluminium [2]). — Nach dem Hinweis auf die Unzulänglichkeit der Daten über die Bildungswärme chemischer Verbindungen im allgemeinen und der Haloidsalze der Metalle im speziellen, die aus den Lösungswärmen der Metalle und deren Oxyde in den Haloidwasserstoffsäuren berechnet sind, berichtet Verfasser über seine Bestimmung der Bildungswärme des Bromaluminiums, Al_2Br_6, bei der direkten Vereinigung der beiden Elemente. Das im Silberkalorimeter befindliche Aluminiumgefäß wird mit Aluminiumdrehspänen in großem Überschusse beschickt und dazu eine genau abgewogene, in Glaskügelchen eingeschmolzene Menge Brom hinzugefügt. Er erhält den Wert 41000 Kal. für 1 At. gebundenes Brom, während die berechneten Zahlen von Thomsen und Berthelot 40000 Kal. bezw. 42000 Kal. betragen. Die Versuche werden fortgeführt. *Lj.*

R. F. Weinland und O. Köppen. Über einige Doppelsalze von Ferri- und Aluminiumfluorid mit Fluoriden zweiwertiger Me-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 776—780. — [2]) Bull. de l'Acad. Imp. Petersbourg [5] 10, 79—81.

talle[1]). — Verfasser haben Doppelsalze des Ferri- und Aluminiumfluorids mit Ferro-, Nickel-, Kobalt- und Zinkfluorid bereitet. Zu ihrer Darstellung wurde eine Lösung von Aluminium bezw. Ferrihydroxyd in verdünntem HF mit einer solchen des Carbonats oder Hydroxyds des betreffenden zweiwertigen Metalles in HF vermischt und über Ätzkalk verdunsten gelassen. Die Salze werden aus verdünntem HF umkristallisiert. *Ferrifluoridferrofluorid*, $FeF_3 . FeF_2 . 7 H_2O$. Erbsengelbe, rhomboëderähnliche, in HF ziemlich leicht lösliche Kristalle. *Ferrifluoridnickelfluorid*, $FeF_3 . NiF_2 . 7 H_2O$. Blaßgrüne Kristalle. *Ferrifluoridkobaltfluorid*, $FeF_3 . CoF_2 . 7 H_2O$. Rosafarbige Kristalle. *Ferrifluoridzinkfluorid*, $FeF_3 . ZnF_2 . 7 H_2O$. Farblose, bezw. schwach rötliche Kristalle. Ganz analog zusammengesetzt sind die Doppelsalze des Aluminiumfluorids. *Aluminiumfluoridferrofluorid*, $AlF_3 . FeF_2 . 7 H_2O$, bildet grünlich weiße, rhomboëderähnliche Kristalle, *Aluminiumfluoridnickelfluorid* grüne Kriställchen, *Aluminiumfluoridkobaltfluorid* rötlich weiße und das *Aluminiumfluoridzinkfluorid* farblose Kristalle. Mit Kupferfluorid bildet Aluminiumfluorid verschiedene Salze. Ein *Aluminiumfluoridkupferfluorid*, $AlF_3 . 2 CuF_2 . 11 H_2O$, kristallisiert in kugeligen Aggregaten, ein solches von der Formel $2 AlF_3 . 3 CuF_2 . 18 H_2O$ bildet feldspatähnliche Kristalle, während ein drittes Salz, $AlF_3 . CuF_2 . HF . 8 H_2O$, in rhomboëderähnlicher Form kristallisiert. Alle drei Salze sind blau gefärbt. *Tr.*

W. W. Miller jr. Analyse des Smirgels von Virginia[2]). — Dieser in der Nähe von Whitle vorkommende Smirgel bildet eine schwarze, kristallinische Masse, die magnetisch und polar ist und deren spez. Gew. 4,205. Seine Härte ist 8, er ist unschmelzbar und zeigt beim Glühen keinen Verlust. Die Analyse ergab 56,74 Al_2O_3, 15,50 Fe_2O_3, 20,77 FeO, 0,68 SiO_2, 1,86 TiO_2 und 3,95 Na_2O. Es scheint, als ob Na_2O einen Teil von FeO ersetzt unter Bildung von Hercynit. *Tr.*

Leo Arons. Über die direkte Verbindung von Aluminium und Stickstoff im elektrischen Lichtbogen[3]). — Verfasser hat gefunden, daß gewisse Metalle (Pt, Zn, Cu, Sn, Pb, Fe, Co), wenn man zwischen dem Metall in Stickstoff einen Lichtbogen erzeugt äußerst feine Anflüge oder auch nur Anlaßfarben aufweisen, die Verfasser für Nitride hält. Besonders reichlich ist diese Nitridbildung zwischen Aluminiumelektroden. Letztere werden stark zerfressen, bei niederem Drucke beobachtet man Funkensprühen,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 266—276. — [2]) Amer. Chem. J. 22, 212—213. — [3]) Naturw. Rundsch. 14, 453—454.

bei höherem Drucke eine förmliche Flamme. Die Glocke, in welcher der Bogen brennt, bedeckt sich mit feinstem Metallstaub, die Elektroden sind mit grauschwarzem Nitrid bedeckt. Dasselbe bildet sehr kleine Körnchen, teils amorph, von blaßgelber Farbe, teils kristallisiert und honiggelb. Von heißem Wasser wird es nicht zersetzt, mit KOH gibt es Ammoniak. Wahrscheinlich hat dieses Nitrid eine andere Zusammensetzung als das von Mallet beschriebene Al_2N_2. In ausgesprochenem Gegensatze zum Aluminium steht das Silber. In Luft bildet sich zwischen Silberelektroden der Lichtbogen sehr leicht, in Stickstoff kommt er nur bei sehr geringem Elektrodenabstand (0,5 mm) zustande. *Tr.*

L. Ferrand. Über einige metallische Sulfophosphide. — Bespricht auch Aluminiumsulfophosphide; vergl. diesen JB., S. 483. *Bdl.*

Arthur Rosenheim und Max Platsch. Über komplexe Aluminiumoxalate vergl. diesen JB., S. 292. *Bdl.*

H. Le Chatelier. Über das ägyptische Porzellan[1]). — Da man das in Ägypten gefundene Porzellan meist als chinesischer und nicht altägyptischer Herkunft ansah, so wird diese Streitfrage geklärt durch ein vom Verfasser untersuchtes Porzellanstück, das aus Memphis stammt, hieroglyphische Inschriften trägt und in seiner Zusammensetzung sich wesentlich vom chinesischen Porzellan unterscheidet. $Na_2O = 5{,}8$, $CuO = 1{,}7$, $CaO = 2{,}1$, $Al_2O_3 = 1{,}4$, $Fe_2O_3 = 0{,}4$, $SiO_2 = 88{,}6$ Proz. Es ist ein richtiges, durch Kupfer blau gefärbtes Porzellan. Eine ganz gleiche Masse kann man erhalten, wenn man 40 Tle. blaues Glas (3,3 SiO_2, 0,23 CaO, 0,13 CuO, 0,64 Na_2O) mit 55 Tln. Sand und 5 Tln. weißem Ton bei 1050° brennt. *Tr.*

H. Le Chatelier. Über ägyptische Töpferwaren[2]). — Verfasser hat im Anschluß an seine frühere Mitteilung über ägyptisches Porzellan weitere Proben, die er der Güte von Morgan verdankt, untersucht. Die Analysen von mehreren solchen Proben sowie von einem natürlichen ägyptischen Töpferton sind in der Arbeit angeführt und lassen erkennen, daß man verschiedene Fabrikationsarten benutzte. Die Massen enthalten kleine, annähernd sphärische Luftbläschen, die darauf hindeuten, daß der Ton mit Wasser gewaschen war, bevor er verarbeitet wurde. Letzteres bestätigt sich auch durch die mikroskopische Prüfung. Verfasser bespricht dann noch das Eigenartige der gefärbten Oberfläche dieser Tonwaren. Dieselbe ist trotz der Schwankungen

[1]) Compt. rend. 129, 387—388. — [2]) Daselbst, S. 477—480.

in der Dicke der Schicht immer einheitlich im Ton, mehr durchscheinend als durchsichtig, analog dem Porzellan. Die mikroskopische Prüfung zeigt, daß bei dieser Schicht Quarzsandkörner mit einem blauen Kupferglase verbunden sind. Man erhält eine ähnliche Schicht aus einer Mischung gleicher Teile Quarzsand und blauem Glas (4 SiO_2, 0,33 CuO, 0,67 Na_2O). Bei 1000° gebrannt, ist die Schicht matt, mit Na_2CO_3 kurze Zeit auf 800° erhitzt, wieder glänzend. *Tr.*

H. Le Chatelier. Über die gebrannten schwarzen Erden[1]). — Solche zu allen Zeiten und allerorts hergestellten schwarzen Töpferwaren verdanken ihre schwarze Färbung einer Imprägnierung von Kohlenstoff. Man brennt derartige Massen in einer mit Teerdämpfen beladenen Atmosphäre. Hierdurch färbt sich die Masse schwarz, zeigt aber an der Oberfläche eine dünne Graphitschicht, die wohl wegen ihrer Undurchdringlichkeit für industrielle, nicht aber für Kunstgegenstände wünschenswert erscheint. Die Färbung durch Kohlenstoff hängt vom Eisengehalt des Tons ab, ist solcher abwesend, tritt kaum eine graue Färbung ein. Die Graphitbildung wird vermieden, wenn man auf eisenhaltigen Ton (2 Proz. Fe_2O_3) bei 450 bis 480° Acetylen eine Viertelstunde einwirken läßt und dann die Gegenstände in Holzkohlen- oder Koksstaub bei etwa 1200° brennt. Die Härte eines so behandelten gebrannten Tons gleicht derjenigen des Porzellans. Die Temperatur 450 bis 480° muß genau innegehalten werden, da, wenn man eine niedrigere Temperatur wählt, die Zersetzung zu langsam ist, bei höherer Temperatur sich der Kohlenstoff in Krusten abscheidet. *Tr.*

Werner Cronquist. Über die vorbereitende Untersuchung von Tonen[2]). — Man kocht die lufttrockene Probe mit Salzsäure (1,12) so lange, bis der Sand farblos ist, filtriert und kocht den Rückstand mit Natriumcarbonatlösung, wobei der Sand ungelöst bleibt. Der Gehalt an Sand schwankt zwischen 47 und 72 Proz., ohne die Brauchbarkeit des Tons für die Ziegelfabrikation zu beeinflussen. Die mechanischen Proben auf Schwinden und Festigkeit sind wichtiger als die chemische Untersuchung. Um die Festigkeit zu ermitteln, bereitet man aus Normalton und dem zu untersuchenden Tone Tiegel, die man gleichzeitig trocknet und brennt. Man füllt die Tiegel dann so lange mit Schrot, bis sie bersten und stellt die Schrotmenge durch das Gewicht fest. *Tr.*

---

[1]) Compt. rend. **129**, 386. — [2]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **47**, 522—523; Ref. Chem. Centr. **70**, II, 974.

G. Giorgis und U. Alvisi. Natürliche und künstliche Puzzolane[1]. — Diese sehr umfangreiche bibliographische Arbeit, von der vorläufig nur der erste Teil vorliegt, zerfällt in mehrere Unterabteilungen. Der bisher erschienene Teil behandelt natürliche vulkanische und nicht vulkanische Puzzolane sowie künstliche Puzzolane. Die Einzelheiten lassen sich in Kürze nicht wiedergeben, es muß deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Tr.*

M. Considerée. Volumsänderungen der Portlandcementmörtel in Abhängigkeit von den hygrometrischen Verhältnissen[2]. — Verfasser studierte die Wirkung der Volumsänderungen der Mörtel im verstärkten Mauerwerke, wo denselben Metallwiderstände gegenüberstehen und sie innere Kräfte entfalten. Aus Mörtel hergestellte Prismen wurden einerseits in Wasser aufbewahrt, andererseits der Luft längere Zeit ausgesetzt. Man kann sagen, daß die Verlängerung des reinen, nicht verstärkten Cementmörtels in Süßwasser 0,5 mm in der Zeit von weniger als einem Monat, 1 mm in weniger als einem Jahre beträgt; der Wert scheint am Ende des zweiten und dritten Jahres 1,5 bis 2 mm zu erreichen. Gleichartiger Cement, der Luft ausgesetzt, erleidet eine Kontraktion von 0,5 mm per Meter in einigen Stunden; in zwei bis vier Wochen erreicht diese Kontraktion 1 mm, nach zwei bis drei Jahren das Maximum von 1,5 bis 2 mm. *Dz.*

F. Hart. Beiträge zur Chemie des Portlandcementes. I[3]) und II[4]). — 1,5 g fein gepulverter und gesiebter Cement wurden mit 250 ccm 10 proz. alkoholischer Jodlösung übergossen und unter häufigem Schütteln längere Zeit damit in Berührung gelassen. Nach einem Monat lösten sich 30 Proz. CaO, 1,8 Proz. SiO_2, 0,45 Proz. $(AlFe)_2O_3$, nach drei Monaten 55,53 Proz. CaO, 10,34 Proz. SiO_2, 0,9 Proz. $(AlFe)_2O_3$. In welcher Form die Kieselsäure gelöst ist, wurde nicht festgestellt; der Verfasser denkt an eine organische Verbindung. Er nimmt an, daß nur der *freie* Ätzkalk nach einem Monat gelöst wurde. In dem in den späteren zwei Monaten gelösten Cement ist das Verhältnis der Moleküle $SiO_2 : CaO = 1:3$. Der Verfasser schließt hieraus, daß Portlandcement 30 Proz. freien Ätzkalk enthalte und daneben 34 Proz. eines Tricalciumsilikates, $SiO_2(CaO)_3$. *Bdl.*

S. Wormser u. O. Spanjer. Eine exakte Methode zur Bestimmung des freien Kalkes im Portlandcement[5]). — Bei Behand-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 185—263. — [2]) Compt. rend. 129, 467—472. — [3]) Ton 23, 583—584. — [4]) Daselbst, S. 1569—1570. — [5]) Daselbst, S. 1785—1786.

lung von fein gepulvertem Cement mit einer Lösuug von 1 Proz. $AlCl_3$ in absolutem Alkohol werden die Silikate nicht angegriffen, vielmehr wird nach Ansicht der Verfasser durch die Umsetzung mit dem $AlCl_3$ nur der freie Kalk in Lösung gebracht. Die Menge des so bestimmten freien Kalkes (CaO) beträgt etwa 25 Proz. vom Gesamtgewicht des Cementes. Der Rest des Kalkes ist wahrscheinlich als hochbasisches Silikat im Cement vorhanden. Lösungen, die mehr als 1 Proz. $AlCl_3$ enthalten, bringen mehr CaO in Lösung; auch findet bei ihrer Einwirkung eine Abscheidung von Kieselsäure statt, die bei Anwendung 1 proz. Lösung unterbleibt. *Bdl.*

H. Le Chatelier. Über die Volumenveränderungen, die mit dem Erhärten der hydraulischen Bindemittel in Beziehung stehen[1]. — Die Cemente, sowie alle hydraulischen Bindemittel vermehren während ihrer Hydratation ihr Volumen. Für Portlandcemente guter Qualität beträgt die lineare Anschwellung im Mittel $^{2}/_{1000}$. Wenn auch dies Anschwellen seit lange bekannt ist, so hat man sich doch nicht damit beschäftigt, den Grund dafür aufzusuchen. Man hat einfach angenommen, daß das Volumen der gebildeten Hydrate größer sei, als die Summe der Volumina des Wassers und des wasserfreien Cementes. Verfasser hat nun diese Hypothese experimentell geprüft und zeigt an verschiedenen hydraulischen Bindemitteln, daß die nach vollendeter Erhärtung eingetretene Kontraktion 4 bis 5 ccm beträgt, bezogen auf 100 ccm Material. Die Versuche zeigen, daß die Verminderung des absoluten Volumens beim Erhärten der Mörtel eine ebenso konstante Tatsache ist wie die Vermehrung ihres scheinbaren Volumens. *Tr.*

H. Le Chatelier. Über den Mechanismus der Zersetzung der hydraulischen Bindemittel[2]. — Bei der Zersetzung hydraulischer Mörtel sind einige der gemachten Beobachtungen noch nicht aufgeklärt. Die gewöhnlichen Umstände, bei welchen Zersetzung erfolgt, sind die Gegenwart von nicht gebundenem Kalk oder Magnesia im Cement, sowie ein Gehalt an löslichen Sulfaten des Calciums und Magnesiums im umgebenden Wasser. (Meerwasser oder gipshaltiges Wasser.) Die Einwirkung dieser zerstörenden Agenzien äußert sich nicht nur in einer Verminderung der Kohäsion, sondern auch durch eintretende Sprünge, Schwellungen, gewisse Zeichen der Entfaltung beträchtlicher innerer Kräfte. Während nun die Hydratation des Kalkes und der Magnesia nur geringe Zeit erfordert, läßt sich die eintretende Aus-

---

[1]) Compt. rend. 129, 1232—1234. — [2]) Daselbst 128, 661—663.

dehnung erst nach Monaten und Jahren beobachten. Die Erklärung dieser und ähnlicher Verzögerungen bei der Zerstörung der Cemente im Meere scheint nach den Untersuchungen des Verfassers auf zwei Tatsachen zurückzuführen zu sein. Es sind dies die mehr oder minder große Löslichkeit aller wirksamen Bestandteile der Cemente, sowie die Änderung der Löslichkeit der festen Körper mit dem Drucke, welchem sie ausgesetzt sind. Die wirksamen Bestandteile des Cementes, durch die Einwirkung des Kalkes oder der Magnesia in einen gewissen Spannungszustand gebracht, gehen teilweise in Lösung, um alsbald wieder außerhalb des Spannungsbereiches auszukristallisieren. Durch diesen Mechanismus verwandeln sich die elastischen Deformationen in permanente, welche sich entsprechend der geringen Löslichkeit der Kalksilikate und -aluminate sehr langsam entfalten, sich aber unbestimmt ausdehnen können, bis ein Bruch erfolgt. Die mechanischen Wirkungen können demnach nur nach sehr langen Zeiträumen den chemischen Einflüssen folgen. Verfasser versuchte diese Theorie durch das Experiment zu prüfen bei Verwendung von Mörtelprismen und Gipsstäbchen im trockenen Zustande und benetzt mit gesättigter Gipslösung. Bei letzteren wurde die notwendige Kraft bestimmt, welche ihren raschen Bruch herbeiführt, indem man dieselben zwischen zwei in einer Entfernung von 100 cm befindliche Messer bringt und sie in der Mitte durch ein nach und nach mit Wasser gefülltes Gefäß belastet. *Dz.*

Michaelis. Die Wasserbindung der hydraulischen Bindemittel[1]). — Feinst gemahlener Portlandcement mit 1½ Tln. Wasser angemacht, vermag dasselbe völlig zu binden. Verfasser bestimmte die Wassermengen, welche ein solcher durch vier Wochen erhärteter Cement im Exsiccator über Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen bei 95°, 180°, 320° und bei Rotglut abgab. Ferner wurden 15 g Cement mit der 40 fachen Wassermenge behandelt; die hydratisierte Cementmasse nimmt in diesem Falle 100 ccm ein und stellt eine steife Gallerte vor. Eine gleiche Aufquellung wurde beobachtet, wenn 15 g Cement mit Kalkwasser behandelt wurden. Der Raum dieser 15 g Cement beträgt höchstens 4,8 ccm, also ist eine Quellung auf das 21 fache Volumen erfolgt. Die Wände der Cylinder, in welchen die Versuche vorgenommen wurden, sowie das Magma selbst waren mit großen Kalkhydratkristallen erfüllt. Traß quillt in höherem Maße unter der Einwirkung von Kalkwasser auf als Cement. Die Quellung, d. h. der

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1042—1043; Ton 23, 660, 785, 837, 849.

mehr oder weniger intensive colloidale Zustand der erhärteten Bindemittel bietet Schutz gegen die Einwirkung der Meerwassersalze, insbesondere gegen die Gefahr bringenden Sulfate. Je mehr das Bindemittel quillt, desto mehr werden alle Poren des Mörtels geschlossen und in desto vollkommenerer Weise tritt die Eigenschaft der Colloide auf, nur das Wasser durchtreten zu lassen, die komplexeren Moleküle der Salze aber zurückzuhalten. Alle Zuschläge zum Cement, welche den beim Erhärtungsprozeß frei werdenden Kalk binden und an der Ausscheidung in Kristallform verhindern, dafür aber colloidal aufquellen, üben einen günstigen Einfluß. Sämtliche Modifikationen der Kieselsäure können unter der Einwirkung von Kalklösung Wasser binden und dies bedingt in erster Linie die hydraulische Erhärtung. Läßt man auf Kieselsäure-, Eisenoxyd- und Tonerdehydrat eine dauernd gesättigt erhaltene Kalklösung einwirken, so vermögen sich als höchste Sättigungsstufen folgende Kalkverbindungen zu bilden: $2\,SiO_2,\ 3\,CaO + x\,H_2O$; $2\,Fe_2O_3,\ 4\,CaO + y\,H_2O$; $2\,Al_2O_3,\ 5\,CaO + 2\,H_2O$. Gemahlener Bergkristall mit Kalkbrei angemacht war bei 100° innerhalb 24 Stunden zu einem steinharten Körper erhärtet. Eisenoxydhydrat, als Pulver mit Kalkbrei angemacht, ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenso vorzüglich erhärtet, wie hydraulische Kieselsäure und Tonerde. Der Unterschied bei diesen drei Stoffen, Hydraulefaktoren, ist folgender: Eisenoxydhydrat verliert die Fähigkeit, mit Kalkbrei zu erhärten, also Wasser zu binden, beim Erhitzen über 400°, Tonerde bei 900°, Kieselsäure überhaupt nicht bei hoher Temperatur. Kalkhydroferrat ist durch Wasser sehr leicht, Kalkhydroaluminat verhältnismäßig leicht, Kalkhydrosilikat verhältnismäßig schwer zersetzbar. Die hydraulische Erhärtung ist ein kombinierter chemisch-physikalischer Vorgang. In der Hauptsache wird man es dabei mit einem Quellungsvorgange zu tun haben. *Dz.*

Oskar von Blaese. Zur Magnesiafrage[1]. — Für die Volumbeständigkeit und Zugfestigkeit ist nach den Versuchen des Verfassers ein Gehalt von 5 Proz. MgO im Portlandcement unschädlich. In mageren Mörteln kann der Gehalt sogar unbeschadet der Sicherheit der Gebäude bis 8 Proz. steigen, wenn sonst den Normen Genüge geschieht. *Bdl.*

Schiffner. Über den Einfluß von kohlensäurehaltigem Wasser auf Portlandcement und Traßmörtel[2]. — Kein kalkhaltiges Bindematerial vermag auf die Dauer der zerstörenden Einwirkung des

[1]) Ton 23, 213—216. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1041.

fließenden, freie Kohlensäure enthaltenden Wassers zu widerstehen. Traßmörtel zeigt unter allen Umständen eine viel geringere Widerstandsfähigkeit als Portlandcementmörtel: 24,75 Proz. Abnahme bei 28monatlicher Einwirkung auf Traßkalkmörtel (1:1:1) gegen 12,10 Proz. Abnahme bei 30monatlicher Einwirkung auf Cement-Sandmehl-Sandmörtel (1:1:2). Selbst harter, bester Marmor wird verhältnismäßig mehr angegriffen als Portlandcementmörtel. Ein Zusatz von Traß zum Portlandcement erhöht die Widerstandsfähigkeit gegen die Zerstörung durch kohlensäurehaltiges Wasser nach den bis jetzt in 30 Monaten gemachten Beobachtungen nicht. Ältere Mörtel leisten besseren Widerstand als jüngere. Als wirksames Schutzmittel gegen die Zerstörung scheint sich die Behandlung mit Fluaten zu bewähren. Bei längerer Einwirkung der Fluate erscheint die Möglichkeit eines vollständigen Schutzes nicht ausgeschlossen. *Dz.*

R. Dyckerhoff. Über die Einwirkung von Meereswasser auf hydraulische Bindemittel [1]). — Die Festigkeit aller Mörtel ist im Seewasser geringer als im Süßwasser; die Festigkeitsunterschiede zwischen den verschiedenen Mörteln bleiben auch nach längerer Erhärtung im Seewasser bestehen. Nach Untersuchungen von Kratz ist bei vierjährigen Proben das Verhalten der verschiedenen Bindemittel und Mörtel im Seewasser im wesentlichen das gleiche, wie bei einer Erhärtungsdauer von zwei Jahren, indem alle fetten Cementmörtel und Portlandcemente auch in magerer Mischung (1:4) gut erhalten sind. Die Traßproben sind weiter vom Seewasser zerstört worden, die Cement-Kalkmörtel zum Teile noch erhalten. *Dz.*

A. S. Cooper. Die Wirkung von Salzwasser auf Cement [2]). — In einer ausführlichen Arbeit, die mit graphischen Darstellungen versehen ist, beschreibt Verfasser seine Versuche der Einwirkung von Salzwasser auf natürlichen und auf Portlandcement. In kalten Klimaten ist es allgemein Gebrauch, Salz dem zum Anmachen des Cementes dienenden Wasser zuzusetzen, um den Mörtel vor dem Gebrauch vor dem Frieren zu bewahren, auch wird an der See häufig der Cementmörtel mit Seewasser angemacht. Aus den Versuchen des Verfassers geht nun hervor, daß Salzwasser schädlich ist für den Cementmörtel und daß der Gebrauch von Salz- oder Seewasser eine schlechte Gewohnheit ist. Die Versuche sind allerdings nur im Laufe eines Jahres angestellt und dürfte

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1040. Bericht in den Verhandlungen deutscher Portlandcementfabriken. — [2]) J. Frankl. Inst. 148, 291—302.

diese Zeit noch nicht hinreichend sein, einen definitiven Schluß daraus zu ziehen. Für die Güte des Mörtels ist auch die Beschaffenheit des Sandes von Wichtigkeit. Die Ansicht, daß ein Cementmörtel, der nach dem Anmachen einige Stunden gestanden hat, an seiner Stärke einbüßt, wird vom Verfasser nicht bestätigt. *Tr.*

Schuliatschenko. Die Einwirkung des Meerwassers auf die hydraulischen Bindemittel[1]). — Trotz der chemischen Beziehungen, welche zwischen den Seewassersalzen und den Bestandteilen der hydraulischen Bindemittel bestehen, welche Zerstörungen von Seebauten unter Umständen hervorrufen können, sind solche keineswegs unvermeidlich. Die Eigenschaft, der Zerstörung des Seewassers zu widerstehen, ist nicht irgend einem hydraulischen Bindemittel eigen, sondern zeigt sich bei den verschiedensten hydraulischen Kalken, künstlichen Puzzolanen und Romancementen. Eines der wichtigsten Momente, welches die Dauerhaftigkeit der Seebauten bedingt, ist die Dichte des Betons, die das Eindringen des Seewassers erschwert und das Innere des Betons vor unmittelbarer chemischer Zerstörung schützt. Speziell betreffs des Portlandcementes kann man mit Gewißheit feststellen, daß man bei Befolgung der nötigen Bauregeln und bei Sicherung der nötigen Qualität durch normale Untersuchungen mit völliger Gewißheit und gefahrlos Seebauten unter Anwendung von Portlandcement aufführen kann. *Dz.*

A. Stutzer und R. Hartleb. Die Zersetzung von Cement unter dem Einflusse von Bakterien[2]). — Ein Cement, der acht bis neun Jahre in einem Sammelbassin mit Wasser in Berührung war, erwies sich als kalkärmer als üblich und war zum Teil in einen bräunlichen Schlamm verwandelt, indem gleichzeitig Eisenoxyd, Tonerde und dergl. angereichert waren. Diese Zersetzung wurde durch die Einwirkung der CO_2 des Leitungswassers erklärt, welche die Bildung von Calciumbicarbonat bedingt. Doch spielen nebenbei bei der Zersetzung des Cementes auch gewisse nitrifizierend wirkende Bakterien eine Rolle, wie sich bei einer bakteriologischen Prüfung des Schlammes zeigte. *Tr.*

Georg Barth. Die Zersetzung von Cement unter dem Einflusse von Bakterien[3]). — Verfasser bestätigt die von Stutzer und Hartleb gemachte Beobachtung einer Zersetzung des Cementes durch Wasser, das keinen abnormen Kohlensäuregehalt zeigte. Es

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1041. — [2]) Daselbst, S. 402—403. — [3]) Daselbst, S. 489.

wird die Analyse des ursprünglich benutzten Portlandcementes und die Zusammensetzung des hieraus entstandenen Schlammes angeführt; der Schlamm ist bedeutend kalkärmer als der ursprüngliche Cement. *Tr.*

P. W. Shimer. Kieselsäure und unlöslicher Rückstand im Portlandcement [1]). — Bei der häufig benutzten Säuremethode zur Bestimmung der Kieselsäure im Portlandcement wird die Substanz in Salzsäure allein oder mit Zusatz von Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trocknis gebracht, mit Wasser aufgenommen, filtriert und der auf dem Filter verbleibende Rückstand nach dem Glühen als Kieselsäure angesehen, ohne daß man mit Flußsäure abraucht. Die so erhaltenen Resultate weichen von jenen der Schmelzmethode bei richtig zusammengesetzten und gut gebrannten Cementen nur 0,2 Proz. ab. Bei vier vom Verfasser untersuchten Portlandcementen wurden aber nach der Säuremethode Werte erhalten, welche um 1 bis 2,48 Proz. höher ausfielen, als nach der Schmelzmethode. Nach vorgenommener Analyse entsprach dem Mehrbetrage von 2,48 Proz. SiO_2 ein Fehlbetrag von 1,24 Proz. Al_2O_3, 0,64 Proz. Fe_2O_3, 0,28 Proz. CaO, 0,12 Proz. MgO und 0,14 Proz. SO_3 (Summe 2,42 Proz.). Es ergab sich, daß zwei Cemente, bei welchen die Abweichung + 2,48 Proz. bezw. 2,46 Proz. SiO_2 nach den beiden Methoden betrug, anscheinend nicht hoch oder nicht lange genug gebrannt, also minderwertiger als die anderen waren. Aus einer vergleichenden Kieselsäurebestimmung nach den beiden Methoden ließe sich vielleicht ein Anhaltspunkt gewinnen bezüglich der Qualität des verwendeten Cementes. Jedenfalls ist zu ersehen, daß die Säuremethode nicht in allen Fällen einwandfreie Resultate liefert. *Dz.*

Eisen.

W. Roberts-Austen. Rede an das Eisen- und Stahl-Institut [2]). — Redner bespricht in einer sehr umfangreichen Ansprache die großartige Entwickelung der Eisen- und Stahlindustrie, indem er einen chronologischen Überblick gibt über die Eisenbearbeitung und die Fortschritte, welche dieselbe im Laufe der Zeit erfahren hat. Es ist in diesem geschichtlichen Überblick die technische wie chemische Seite berücksichtigt und sind in dieser Hinsicht nicht bloß die Fortschritte, welche Britannien zu

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **21**, 289—291; Ref. Chem. Centr. **70**, I, 995. — [2]) Chem. News **79**, 247—249, 257—259, 271—275.

verzeichnen hat, sondern auch diejenigen anderer Länder berücksichtigt. Bezüglich der vielen Einzelheiten dieses Vortrages muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. *Tr.*

J. M. van Bemmelen, C. Hoitsema und E. A. Klobbie. Über das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung von Eisenanhäufungen in und unter Mooren [1]. — In einer sehr umfangreichen Arbeit, auf deren Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann, berichten Verfasser über die Untersuchungen der Eisenanhäufungen in und unter Mooren oder moorigen Rasen an drei Orten im niederländischen Diluvium, die sie mit einer ähnlichen Bildung in den mecklenburgischen Niedermooren vergleichen. In Niedermooren kommen Nester, mit amorphem $FeCO_3$ gefüllt, vor mit etwas Eisenspat und Vivianit. Eisenhaltiges Wasser wird wahrscheinlich Eisenoxyd absetzen, das zu $FeCO_3$ reduziert wird. Raseneisenstein unter einem Moore besteht aus einer Absetzung von Eisenoxyd im diluvialen Sand. An einzelnen Orten enthält Raseneisenstein neben Eisenoxyd auch mikrokristallinischen Eisenspat und Vivianit. Die Ursache des Unterschiedes von dem erstgenannten Raseneisenstein bleibt unerklärt. Eisenspat kommt erst zur Absetzung und hieraus entsteht in den meisten Fällen wohl der Vivianit. Der Anhang zu dieser Arbeit behandelt die Bestimmung der löslichen Kieselsäure, des Wassers und des Humus im Raseneisenstein. *Tr.*

Ad. Carnot und Goutal. Untersuchungen über den chemischen Zustand der in den Eisenverhüttungsprodukten enthaltenen Elemente [2]. — Diese Abhandlung, welche sich im Anschluß an frühere Arbeiten mit der Untersuchung der Metallcarbide, die in den Hüttenprodukten des Eisens enthalten sind, befaßt, enthält folgendes Resümee. In Chromstahl und Ferrochrom sind enthalten die Carbide $3\,Fe_3C.Cr_3C_2$ und $Fe_3C.3\,Cr_3C_2$, im Wolfram- und Molybdänstahl die Carbide $Fe_3C.WC$ und $Fe_3C.Mo_2C$. In Ferromangan, dessen Mangangehalt 30 Proz. erreicht oder überschreitet, sind folgende Carbide enthalten, $2\,Fe_3C.Mn_3C$, ferner $Fe_3C.2\,Mn_3C$ und $Fe_3C.4\,Mn_3C$. Vergl. JB. f. 1898, S. 662. *Tr.*

C. Heyn. Einiges über das Kleingefüge des Eisens [3]. — Es wird ein Überblick über die Methodik der mikroskopischen Untersuchung des Eisens im auffallenden Licht und über die Kennzeichen der Bestandteile des Gefüges des Eisens gegeben. Es folgt eine Darlegung der Gesetze bei der Erstarrung von Ge-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **22**, 313—379. — [2]) Compt. rend. **128**, 207—211. — [3]) Stahl **19**, 709—714, 768—771.

mischen in ihrer Anwendung auf das kohlenstoffhaltige Eisen, insbesondere auch auf das Abschrecken und Härten. Besonders behandelt werden die Schlackeneinschlüsse und die Fremdkörper, die bei der Erstarrung infolge von Saigerung sich in Hohlräumen ansammeln. Es sind zahlreiche Abbildungen von Ätzflächen mitgeteilt. *Bdl.*

K. Glinz. Zur Beurteilung des Roheisens nach dem Kleingefüge [1]). — Ein Holzkohlenroheisen erwies sich als viel fester als ein Koksroheisen von gleicher Zusammensetzung. Der Grund hierfür ergab sich durch mikroskopische Untersuchungen der Schliffe; im Holzkohlenroheisen war die Grundmasse weit inniger mit den Graphitausscheidungen gemischt als in dem Koksroheisen. — Zur Untersuchung der Schliffe erwies sich eine elektrolytische Vernickelung als brauchbar. Graphit, Kristalleisen und Homogeneisen nehmen den Nickelniederschlag in verschiedener Weise, d. h. mit verschiedenem Glanze und verschiedener Farbe auf. *Bdl.*

A. Ledebur. Über die Wanderungsfähigkeit verschiedener Körper im Eisen [2]). — Verfasser berichtet über Versuche von Arnold und MacWilliam über den gleichen Gegenstand. Kohlenstoff wandert nicht bei Temperaturen unter 740°. Oberhalb dieser Temperatur hängt die Wanderung von dem Kohlenstoffgehalt der beiden sich berührenden Eisenstücke ab. Je geringer der Unterschied im C-Gehalt ist, um so höher muß die Temperatur sein, damit C aus dem reicheren in das ärmere Stück wandert. Während bei Kohlenstoff eine Verteilung stattfindet, wandert Eisensulfür und Eisenoxysulfür durch Eisen wie durch ein Filter, d. h. ohne sich darin zu verteilen. Das mittlere Stück enthält meist weniger Schwefel als das äußere und das innere, obwohl der Schwefel von innen nach außen gewandert war. *Bdl.*

R. Moldenke. Der Schmelzpunkt des Gußeisens [3]). — Es wurden zahlreiche Bestimmungen des Schmelzpunktes mit dem Le Chatelier-Pyrometer angestellt. Die Zusammensetzung der 73 untersuchten Proben wird mitgeteilt. Stahl mit 1,18 Proz. C, 0,21 Si, 0,49 Mn schmilzt bei 1340°. Bei gleicher Zusammensetzung schmilzt weißes Roheisen leichter als graues. So erstarrte ein Eisen mit 4,7 Proz. C in Sand grau, in Coquillen weiß; im ersteren Falle enthält es 1,6 Proz. gebundenen C und 3,16 Proz. Graphit, im letzteren 4,67 Proz. gebundenen und 0,03 Proz. Graphit. Die Schmelzpunkte sind 1210° und 1095°. *Bdl.*

---

[1]) Stahl 19, 1061—1063. — [2]) Daselbst, S. 617—620. — [3]) Daselbst, S. 18—22.

F. Osmond. Über die Legierungen von Eisen und Nickel[1]. — Im Anschluß an frühere Arbeiten hat Verfasser die Umwandlungspunkte der Eisennickellegierungen mit 50 Proz. Nickel festgestellt, da bisher nur solche Legierungen, die weniger als 50 Proz. Ni enthielten, geprüft waren. Da die während des Erhitzens absorbierten Wärmemengen oder die während des Erkaltens abgegebene Wärme nicht leicht zu beobachten war, so hat Verfasser mit der Methode des Erhitzens oder Erkaltens die Bestimmung der Temperaturen verbunden, bei denen der Eisenmagnetismus während des Erkaltens anfängt zu erscheinen, oder beim Erhitzen verschwindet. Um vergleichbare Werte zu bekommen, hat Verfasser nach der letzteren Methode auch schon bekannte Legierungen geprüft. In einer Tabelle, sowie graphisch sind die Versuchsresultate zusammengestellt. Zusatz von Eisen zu Nickel erhöht den Umwandlungspunkt, während Zusatz von Nickel zum Eisen die Umwandlungspunkte erniedrigt. *Tr.*

F. Osmond. Über die Wirkung von niedrigen Temperaturen auf gewisse Stahlsorten[2]. — Hopkinson hatte gezeigt, daß ein bei gewöhnlicher Temperatur nicht magnetischer Nickelstahl (25 Proz.) beim Abkühlen mit fester Kohlensäure magnetisch wurde und diese Eigenschaft bis 580° behielt. Verfasser hat nun den Einfluß von flüssiger Luft auf verschiedene Stahlsorten in dieser Hinsicht geprüft. Aus seinen Versuchen ergibt sich, daß, wenn man zu Eisen progressiv wachsende Mengen von Ni, Mn oder C, zusammen oder einzeln, gibt, die Umwandlungspunkte des Eisens progressiv erniedrigt werden und zwar bei Ni und Mn bei langsamer oder rascher Abkühlung, bei C nur bei rascher Abkühlung. Bei ganz bestimmtem Zusatz der genannten Stoffe kann man Stahl erhalten, der überhaupt nicht umzuwandeln ist. Das Eisen behält dann bei gewisser Temperatur dieselbe molekulare Form, die nicht magnetisch und relativ dicht ist, welche sie normal über 860° besitzt. Die Umwandlung bleibt aber möglich, wenigstens teilweise bei einer niedrigeren Temperatur, Magnetismus tritt auf, die Dichte wird vermindert und die Härte vermehrt. Es gibt aber auch, wenn man den Zusatz der genannten Stoffe erhöht, Stahlsorten, die nicht mehr durch flüssige Luft sich umwandeln lassen. *Tr.*

F. Osmond. Über die Stahlsorten für Magneten[3]. — Damit ein Stahl für einen Dauermagneten geeignet ist, müssen die Um-

[1] Compt. rend. 128, 304—307. — [2] Daselbst, S. 1395—1398. — [3] Daselbst, S. 1513—1516.

wandlungspunkte unter 350° und über der niedrigsten Temperatur liegen, der das Metall unterworfen ist. Diese Bedingungen lassen sich nun entweder durch das Härten für Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt oder durch geeigneten Metallzusatz (Mn, Ni, Cr, W) erreichen. Verfasser hat in dieser Hinsicht Nickel- und Manganstahl untersucht. Stahl mit 7,8 Proz. Mn beispielsweise, der zweimal mit flüssiger Luft abgekühlt und nach jedesmaligem Abkühlen auf Dunkelrotglut erhitzt ist, liefert gute Magneten. Auf diese Weise läßt sich das Härten vermeiden und die magnetischen Eigenschaften sind in der ganzen Masse konstant. Diese Eigenschaften verdienen die Aufmerksamkeit der Physiker. *Tr.*

G. Arth. Über die Lösung einer Eisenanode in einer Lösung von Natriumacetat und Essigsäure[1]). — Als Verfasser eine Eisenanode (50 mm lang, 12 bis 15 mm breit und 2 mm dick) mittels eines Platindrahtes in einem Platincylinder von gleicher Höhe (Durchmesser 35 mm) aufhing und in einem Becherglase, das mit Natriumacetat (50 g) und Essigsäure (50 g kristallisierte Säure auf 1 Liter) bis zu einer Höhe von 15 cm gefüllt war, so elektrolysierte, daß das Eisenblech mit dem positiven, der Platincylinder aber mit dem negativen Pole einer Akkumulatorenbatterie verbunden war, begann schon bei schwachem Strom und geringer Spannung die Auflösung des Eisens als Ferroacetat. Werden stärkere Ströme angewandt, so geht das Eisen als Oxydsalz in Lösung. *Tr.*

A. Lange. Über die chemische Einwirkung der flüssigen schwefligen Säure auf Eisen[2]). — Verfasser bespricht die Bedingungen, unter denen die flüssige schweflige Säure zersetzend auf Eisen einwirken kann und zeigt an einer aus dem Kompressor einer Schwefligsäuremaschine herausgekratzten Masse, daß die Korrosion neben anderen Beimengungen unterschwefligsaures Eisenoxydul enthielt. Durch die starke Kühlung bei den Schwefligsäureeismaschinen werden allerdings die Eisenteile unter diejenige Temperatur abgekühlt, bei der ein Angriff von durch Wasser etwa verunreinigter schwefliger Säure erfolgen kann. Eine Einwirkung auf Eisen tritt ein, besonders, wenn die Kompression über 70° stattfindet. Bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Eisen soll erst hydroschwefligsaures Eisenoxydul entstehen, das in unterschwefligsaures Salz sich zersetzt. Nach Verfasser rührt die gelegentliche gelbe Farbe der technischen schwefligen Säure nicht

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 766—768. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 595—597.

von einem Gehalte an hydroschwefliger Säure, sondern von einer Verunreinigung durch Schmieröl her. *Tr.*

K. Ulsch. Über die Einwirkung von Weinsäure und Citronensäure auf metallisches Eisen [1]). — Verfasser hat im Anschluß an frühere Arbeiten [2]) versucht, die Weinsäure und Citronensäure durch Messung der Wasserstoffmenge, die bei der Einwirkung der betreffenden Säuren auf metallisches Eisen entwickelt wird, zu bestimmen. Es konnte bei diesen Versuchen, die gewisse Schwierigkeiten boten, zwar der Verlauf der Reaktion und die Zusammensetzung der entstehenden Salze ermittelt werden, doch läßt sich dieses gasvolumetrische Verfahren zur Bestimmung der beiden genannten Säuren für sich oder in Gemischen nicht empfehlen. *Tr.*

J. T. Aufschließen spiegelartiger Eisenerze [3]). — Die spiegelartige Varietät von Hämatit, wie sie z. B. auf Elba vorkommt, enthält Eisenoxydkristalle, welche selbst, wenn sie in einem Achatmörser fein zerrieben werden, nicht völlig in Säuren sich lösen. Da durch Schmelzen mit Alkalisalzen andererseits Unreinheiten, die für die weitere Analyse nachteilig sind, eingeführt werden, so schlägt Verfasser vor, das Erz, nachdem es so fein pulverisiert ist, daß es durch ein Sieb (90 Maschen für den Zoll) hindurchgeht, mit Salzsäure zu kochen und dann mit Papierschnitzeln, die man aus aschefreiem Papier mit Wasser zu einem Brei verarbeitet hat, zu filtrieren und zu waschen. Den Brei, der dann gleichmäßig grau erscheint, bringt man in einen Tiegel, trocknet ihn und verkohlt im Muffelofen. Das kristallinische Eisenoxyd wird reduziert, später, wenn das Papier verbrannt, bei höherer Temperatur wieder oxydiert. Das glänzende Aussehen der Kristalle ist dann verschwunden und mit Ausnahme von wenig SiO_2 wird beim Kochen mit starker HCl der Rückstand leicht gelöst. ***Mangan im Chromstahl.*** Stahl mit wenigen Prozenten Chrom ist selten vollkommen in Salpetersäure löslich und zuweilen läßt sich weder durch langes Kochen noch durch Zusatz von $KClO_3$ eine völlige Lösung erzielen. Wendet man nun die Methode von Ford und Williams zur Bestimmung des Mangans in solchem Stahl an, so enthält der Manganniederschlag mehr oder weniger metallischen Rückstand, der mehr oder weniger von der freien Säure angegriffen wird, die eine Ferroammonsulfatlösung enthält, welche zur volumetrischen Bestimmung des Mangandioxydes benutzt wird. *Chrom in Ferrochrom.* Schmilzt man, wie es allgemein geschieht,

[1]) Chemikerzeit. **23**, 658. — [2]) Daselbst, S. 624. — [3]) Chem. News **79**, 157—158.

die Legierung mit stark basischen Reagenzien bei hoher Temperatur, um Chrom in Chromat überzuführen, so kann eine unvollkommene Oxydation eintreten. Es ist dies zu berücksichtigen und die Lösung heiß mit Permanganat zu oxydieren, ehe man die Chromsäuremenge durch Titration mit Ferrosulfat und Bichromat ermittelt. *Tr.*

S. Avery und Benton Dales. Die Fehlerquellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens[1]). — Verfasser stellten fest, in welchem Maße gewisse Verunreinigungen die quantitative Bestimmung des Eisens durch Elektrolyse beeinflussen. Geprüft wurde zu diesem Zwecke 1. die Classensche Methode, bei der das Eisen in Ammoniumdoppeloxalatlösung bestimmt wird, 2. die Bestimmung des Eisens in citronensaurer Lösung nach Smith und 3. die Abscheidung des Eisens aus Ammoniummetaphosphatlösung nach Moore. Bei diesen vergleichenden Versuchen ergab sich, daß das nach der Methode von Classen abgeschiedene Metall 0,15 bis 0,5 Proz. C enthält, dasjenige nach Smith 1,2 bis 5 Proz. C aufweist, während die nach Moore erhaltenen Resultate ein Übergewicht von 0,2 bis 0,5 Proz. zeigen, das teilweise oder ganz von Kohlenstoff und Phosphor herrührt. *Tr.*

Hans Verwer und Friedrich Groll. Zur Frage des Kohlenstoffgehaltes elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens[2]). — Zu der Arbeit von Avery und Benton Dales bemerken die Verfasser, daß ihre eigenen Beobachtungen mit denjenigen der genannten Autoren in so schroffem Widerspruche ständen, daß eine Nachprüfung angebracht erschien. Entsprechende Versuche zeigten an acht Proben, daß weder Eisen nach vollendeter Elektrolyse in Lösung verblieb, noch daß die Niederschläge zu schwer ausfielen. Aus weiteren Kontrollversuchen geht nun hervor, daß der Gebrauch des Ammoniumoxalates bei der Elektrolyse von Eisensalzen keine Veranlassung zur gleichzeitigen Ausscheidung von Kohlenstoff an der Kathode gibt, sei es als solcher oder als Metallcarbid. Auch sei das Gewicht der Eisenniederschläge kein zu hohes und werde das Eisen vollkommen aus der Lösung abgeschieden. Daß bei Anwendung von Citronensäure oder Weinsäure bei der Eisenelektrolyse kohlenstoffhaltige Niederschläge entstehen, ist schon früher durch Versuche, die auf Veranlassung von Classen durch Heidenreich ausgeführt sind, erkannt. *Tr.*

S. Avery und Benton Dales. Der Kohlenstoffgehalt des elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens. Bemerkungen zu einem

---

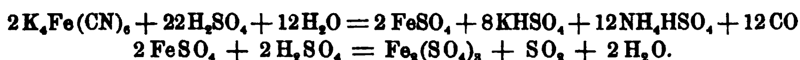
[1]) Ber. 32, 64—68. — [2]) Daselbst, S. 806—809.

Aufsatze der Herren Hans Verwer und Friedrich Groll[1]. — Verfasser bringen in ihrer Antwort auf die erwähnte Kritik vor, daß der Schluß, „die Eisenniederschläge zeigen trotzdem ein zu hohes Gewicht, was einem Gehalte an C zuzuschreiben sei", nicht von ihnen ausgesprochen sei. Die von ihnen mitgeteilten Analysen stimmten ferner mit der Berechnung ebenso genau wie die Ergebnisse, welche Verwer und Groll anführen. Verfasser besprechen dann die Schwierigkeit des Eisennachweises mit Rhodankalium bei Gegenwart von Oxalsäure und ungenügender Salzsäure, eine Erscheinung, auf die Claus[2]) schon hingewiesen hat. Wenn Verwer und Groll annehmen, Verfasser hielten die elektrolytische Methode für gewisse praktische Zwecke nicht für genau genug, so seien sie im Irrtum, ihre Arbeit bezweckte nur den Nachweis, daß kleine Mengen C mit dem Fe ausgeschieden würden. Je niedriger die Spannung bei der Elektrolyse, desto geringer sei der C-Gehalt. Da Verwer und Groll es für unwahrscheinlich halten, daß der abgeschiedene Kohlenstoff von der Oxalsäure herrühren könne, verweisen Verfasser auf die Beobachtung von Balbiano und Alessi, die zeigt, daß elektrolytischer Wasserstoff Oxalsäure zu Glycolsäure reduziert, und wäre es somit nicht unwahrscheinlich, daß Glykolate eine Abscheidung von Kohlenstoff mit Eisen verursachen können. *Tr.*

K. Schröder. Das Ferrocyankalium als Urmaß für die maßanalytische Eisenbestimmung[3]. — Verfasser gibt zunächst eine Übersicht über die zur Titerstellung empfohlenen Substanzen für die auf Oxydations- und Reduktionsvorgängen beruhenden maßanalytischen Eisenbestimmungsmethoden und schlägt für diesen Zweck das Ferrocyankalium vor. Das zur Untersuchung benutzte, als garantiert rein bezeichnete Merksche Präparat enthielt keine Schwefelsäure und Chlor nur in solchen Spuren, die die Verwendbarkeit des Präparates nicht beeinträchtigen. Durch Umkristallisieren konnten diese Spuren leicht beseitigt werden. Das so erhaltene Kristallmehl wurde in einer braunen Flasche aufbewahrt, in der es sich unverändert hält. Seine Zusammensetzung wurde durch eine indirekte und direkte (Austreiben und Absorption in Schwefelsäure) Wasserbestimmung, durch eine Eisenbestimmung und Kohlenstoffbestimmung nach Corleis festgestellt und ergab sich zu $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$. Die Zersetzung

[1]) Ber. **32**, 2233—2238. — [2]) Ann. Chem. **99**, 53. — [3]) Chemikerzeit. **23**, 533—534, 540—541, 557—559.

des Salzes durch Schwefelsäure erklärt Verfasser nach dem Vorgang **Meinekes** durch die Gleichungen:



$$2\,K_4Fe(CN)_6 + 22\,H_2SO_4 + 12\,H_2O = 2\,FeSO_4 + 8\,KHSO_4 + 12\,NH_4HSO_4 + 12\,CO$$
$$2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Die Titerstellung führt Verfasser in der Weise aus, daß er 4 bis 5 g Ferrocyankalium in einem Jenaer Kolben von ungefähr 500 ccm Inhalt mit 20 bis 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) übergießt, und über freier Flamme vorsichtig erhitzt. Nach dem Aufhören der anfangs stürmischen Kohlenoxydentwickelung wird die Flüssigkeit durch eine größere Flamme etwa eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten setzt man 25 ccm Wasser und 10 bis 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hinzu und erhitzt wieder zum Sieden. Es hat sich jetzt alles klar gelöst. Die Lösung, die jetzt zur Titerbestellung fertig ist, prüft Verfasser auf ihre Verwendbarkeit zum **Reinhardtschen** Verfahren. Die mitgeteilten Tabellen beweisen, daß sich das Ferrocyankalium zur Titerstellung ausgezeichnet eignet. *Op.*

Willenz. Die Titration des Eisens in salzsaurer Lösung, eine vergessene Methode [1]). — Es handelt sich in dieser Arbeit um die C. **Reinhardtsche** Methode der Titration des Eisens in salzsaurer Lösung durch Chamäleon nach Reduktion des Oxydes mit Zinnchlorür und Zugabe von Quecksilberchlorid. Da von C. **Meineke** dieselbe Methode an anderer Stelle schon im vorigen Jahre besprochen ist, so sei bezüglich der Einzelheiten dieser Methode auf die **Meinekesche** Arbeit [2]) verwiesen. *Tr.*

H. **Pellet**. Die Titration des Eisens in salzsaurer Lösung, eine vergessene Methode [3]). — Die von **Willenz** empfohlene **Reinhardtsche** Methode hält Verfasser für umständlich, da die Methode **Weil**, d. h. die Titration der oxydierten Eisenlösung mit Zinnchlorür allein bis zur Farblosigkeit, die erwünschte Genauigkeit besitzt. Analog läßt sich auch Kupfer bestimmen, und so verfährt Verfasser stets bei Bestimmung der durch Zucker ausgeschiedenen Kupferoxydulmenge. *Tr.*

F. **Röhmann** und F. **Steinitz**. Über eine Methode zur Bestimmung des Eisens in organischen Substanzen [4]). — Zum Aufschließen bedienen sich Verfasser der **Neumannschen** Methode, indem sie die aufzuschließende Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure und Ammoniumnitrat (in mehreren Anteilen eingetragen)

---

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 37—41. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 433; vergl. JB. f. 1898, S. 667. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 181—182; Ref. Chem. Centr. 70, II, 227—228. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 433—435.

über starker Flamme erhitzen, bis sie eine hellgelbe klare Lösung erhalten. Die nach dem Erkalten zu einem Kristallbrei erstarrende Lösung wird mit wenig Wasser in der Wärme gelöst, in ein 150 ccm fassendes Kölbchen gebracht und am besten durch Einleiten von NH_3 alkalisch gemacht. Nach Zusatz von NH_4Cl und wenigen Tropfen farblosen Schwefelammons füllt man bis zur Marke auf, sammelt dann nach mehrstündigem Stehen das Schwefeleisen auf einem aschefreien Filterchen, löst das Schwefeleisen durch Übergießen mit wenig verdünnter Schwefelsäure auf, filtriert in das Fläschchen, das noch Spuren von Schwefeleisen enthält und schließt die letzten Spuren von Eisenoxyd, die von dem Filter noch festgehalten werden, dadurch auf, daß man mit einer kleinen Menge Kaliumbisulfat schmilzt. Nachdem man die Hauptlösung von H_2S befreit, gibt man sie zur Schmelze, löst letztere auf, reduziert mit einem eisenfreien Zinkstäbchen und titriert schließlich mit Permanganat. Beim Aufschließen von Kot nach obiger Methode entstehen erhebliche Mengen von schwefelsaurem Kalk, man fällt dann das Eisen direkt aus der trüben Lösung und behandelt wie oben weiter. Bei Harn (300 bis 400 ccm) dampft man zunächst nach Zusatz von 25 bis 30 ccm reiner rauchender Salpetersäure auf ein kleines Volumen ein und erhitzt dann nach Zusatz von 20 bis 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure eventuell noch unter Zusatz von einigen Grammen Ammoniumnitrat. Nach dreiviertel Stunden ist der Harn aufgeschlossen und wird dann in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet. *Tr.*

Carl Hödlmoser. Chemische Analyse des Meteoriten von Zavid[1]). — Die Untersuchung dieses aus Bosnien stammenden Meteoriten ergab das spez. Gew. 3,5241 und folgende Zusammensetzung: 0,39 Proz. H_2O, 41,90 SiO_2, 1,92 Al_2O_3, 0,15 Fe, 27,40 FeO, Co Spur, Ni, Mn Spur, 4,60 CaO, 22,79 MgO, 1,05 Na_2O, 0,41 K_2O, 1,01 S. Die Menge des in dem Meteorite enthaltenen metallischen Eisens wurde nach dem Gewichte des beim Übergießen mit Säure aus dem Meteoriten sich entwickelnden Wasserstoffs berechnet. In einem besonderen Apparate wurde diese Zersetzung in einer CO_2-Atmosphäre ausgeführt. Die CO_2 wurde in einem am Apparate angebrachten, mit Mangancarbonat gefüllten Rohre durch Erhitzen entwickelt, und diese Entwickelung wird unterbrochen, sobald die Wasserstoffentwickelung im Gange ist. Zur Zersetzung diente Schwefelsäure, die mit Platinchlorid versetzt war. Die letzten Reste Wasserstoff treibt man schließlich durch CO_2 aus.

[1]) Tschermaks Mitt. 18, 513—517.

Die Gase werden über Quecksilber gesammelt, durch Ätzkalikugel von CO_2 und H_2S befreit und der Gasrest nach Zugabe von Luft und Knallgas in bekannter Weise durch Verpuffung bestimmt, indem man dann den Wasserstoff aus der Kontraktion berechnet. *Tr.*

Harry Brearley. Eisentrennungen mit Alkalisalzen [1]). — Für die Trennung des Eisens von Mn, Zn, Ni, Co und in einigen Fällen auch von Cu verwendet man meist Alkaliacetate und -phosphate in mehr oder weniger essigsaurer Lösung. Der Zweck der Abhandlung ist, die verschiedenen Reagenzien, die zu einer solchen Trennung Verwendung finden können, zu studieren. *Trennung als Acetate.* Es wird zunächst die Trennung des Eisens von Nickel experimentell geprüft. Hierbei ergab sich, daß ein großer Überschuß von Ammoniumacetat eine unvollkommene Trennung verursacht. Der Acetatüberschuß führt das Nickel ebensogut wie das Eisen in Acetat über und mit der Zersetzung des essigsauren Eisenoxydes wird auch das Nickelacetat partiell zersetzt. Die exaktesten Resultate erhält man, wenn man bei Anwendung eines möglichst geringen Überschusses von Acetat letzteres zur heißen Lösung gibt. Mit zunehmendem Nickel bei konstantem Eisengehalt sind die Trennungen weniger genau, ist der Nickelgehalt konstant, so werden die Trennungen genauer in dem Maße, wie Eisen abnimmt. *Tr.*

John T. Norton. Die Bestimmung des Eisens im Oxydzustande durch Reduktion mit Natriumthiosulfat und Titration mit Jod [2]). — Verfasser resümiert auf Grund seiner eingehenden Untersuchung die von ihm als zweckmäßig erkannte Methode in folgender Weise. Man löse eine 0,2 g des Eisenoxydes nicht überschreitende Menge in Salzsäure, dampfe die Lösung ab, löse und verdünne mit frisch ausgekochtem Wasser auf etwa 800 ccm, gebe einen Tropfen Rhodankalium hinzu, lasse in diese Lösung 50 ccm annähernd $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlösung fließen und bestimme, nachdem die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist, den Überschuß des Thiosulfates mit Jod und Stärke. Für Mengen bis 0,2 g Eisenoxyd ist das Verfahren rasch und genau, wenn man dafür sorgt, daß ein richtiges Verhältnis von Säure und Verdünnung vorhanden ist. Die Umsetzung des Eisenchlorides mit Thiosulfat erfolgt gemäß der Gleichung $2\,FeCl_3 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,FeCl_2 + Na_2S_4O_6 + 2\,NaCl$. *Tr.*

[1]) Chem. News 79, 193—194. — [2]) Sill. Am. J. 8, 25—30; Zeitschr. anorg. Chem. 21, 177—184.

L. Romanoff. Über den Sauerstoffgehalt des Stahls[1]). — In mehreren Eisensorten wurde durch Glühen im Wasserstoffstrome der Gehalt an Sauerstoff aus dem Gewichtsverlust und dem Gewichte des entstandenen Wassers bestimmt. Gewöhnlich ist der Gewichtsverlust größer, als nach dem Gewichte des entstandenen Wassers zu erwarten war. Das liegt an den beim Glühen ausgetriebenen, im Eisen eingeschlossenen Gasen und daran, daß durch den Wasserstoff ein Teil des Kohlenstoff des Eisens in Kohlenwasserstoffe übergeführt wird. Der höchste Sauerstoffgehalt des Eisens ist 0,29 Proz., welche Zahl wohl die Grenze der Löslichkeit von Sauerstoff oder Eisenoxydul in Eisen angibt. Mehr als 0,1 Proz. Sauerstoff darf Stahl nicht enthalten, ohne an Walzbarkeit einzubüßen. In einem Anhange widerspricht Ledebur einem Teile der Ausführungen des Verfassers. *Bdl.*

Adolf Riemer. Bestimmung des Schwefels im Roh- und Flußeisen[2]). — Die Methode von Wiborgh gibt durchaus unzuverlässige Resultate. Zu ihrer Prüfung wurden Kontrollanalysen mit der Brom- und Wasserstoffsuperoxydmethode angestellt, sowie mit der Jodtitrationsmethode. Letztere, die auf der Bindung des Schwefelwasserstoffs durch ammoniakalische Cadmiumacetatlösung, Zersetzung des Schwefelcadmiums durch überschüssige Jodlösung und Zurückmessung des überschüssigen Jods durch Thiosulfatlösung beruht, wird genau beschrieben. *Bdl.*

J. Moore. Notizen über die Schwefelbestimmung in Gußeisen[3]). — Verfasser teilt seine Erfahrungen über die Schwefelbestimmungen nach der volumetrischen und der gewichtsanalytischen Methode mit, aus denen hervorgeht, daß man nach der ersteren nicht allen Schwefel, den das Eisen erhält, ermittelt. Bei durch Wasser abgeschreckten Proben ist der Fehler bei der volumetrischen Bestimmung größer, als wenn man Proben nimmt, die in der Sandform erkaltet und dann erst zerkleinert sind. *Tr.*

J. Thill. Die maßanalytische Bestimmung des Schwefels in Roheisen, Stahl u. s. w. durch arsenige Säure[4]). — Bei dieser Methode, die auf folgender Umsetzung ($As_2O_3 + 3 H_2S = As_2S_3 + 3 H_2O$) beruht, bedient sich Verfasser des Apparates von E. Franke in Rothe Erde bei Aachen, doch läßt sich auch hierzu der sehr verbreitete Apparat von Wiggert und von Reis benutzen. Um nun im Roheisen den Schwefel zu bestimmen, verfährt man in bekannter Weise und entwickelt den Schwefel als Schwefel-

---

[1]) Stahl 19, 265—270. — [2]) Daselbst, S. 1064—1065. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 972—975. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 342—344.

wasserstoffgas, indem man durch langsamen Zusatz von Salzsäure eine nicht allzu starke Gasentwickelung erzeugt und ein Überdestillieren von zu viel Salzsäure zu verhindern versucht. Die Absorptionsflüssigkeit besteht aus 25 ccm $^1/_{10}$-Normalarsenigsäurelösung, die mit 50 ccm kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung versetzt ist. Den letzten Rest von H_2S treibt man dann mittels CO_2 über. Alsdann säuert man mit einigen Kubikcentimetern Salzsäure an, spült das Ganze in einen Meßkolben, füllt auf 500 ccm auf und filtriert nach gutem Mischen in ein trockenes Becherglas. 100 ccm des Filtrates werden dann nach Zusatz von Stärkekleister sowie kohlensaurem Ammon bis zur alkalischen Reaktion mittels $^1/_{50}$-Normaljodlösung bis zur Blaufärbung titriert. Die Versuche, welche mit Thomasroheisen und Puddelroheisen ausgeführt wurden, gaben Resultate, die mit denjenigen der Wasserstoffsuperoxydmethode gut übereinstimmten. *Tr.*

Ad. Carnot und E. Goutal. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisenhüttenprodukten [1]. — Nach Blair soll man zur Lösung des Eisens Kaliumkupferchlorür mit 15 ccm HCl auf je 200 ccm Flüssigkeit verwenden. Nach Verfassern, die dieses Verfahren prüften, ist ein Überschuß von Säure bis 70° vorteilhaft, führt aber mit steigender Temperatur weiter hinaus zu Verlusten. Nach ihrem eigenen Verfahren, bei dem die Eisenprobe im Kohlensäurestrome bei Anwesenheit eines Platinbleches in sehr schwach saurer Lösung durch das Kupferdoppelsalz gelöst wird, erhält man bei 95° in einer halben bis dreiviertel Stunden sehr gute Resultate ohne Verluste. Ferromangan mit über 75 Proz. Mn ist in der Kälte zu lösen. Beim Trocknen des Kohlenstoffrückstandes zur Analyse treten zuweilen merkliche Verluste ein. *Tr.*

S. Kalman. Bemerkungen zur Kohlenstoffbestimmung in Eisensorten [2]. — Nach Murmann [3] soll die von Corleis empfohlene Methode zur Kohlenstoffbestimmung im Eisen die beste sein, was auch vom Verfasser bestätigt wird, doch soll der von Rheindorf vorgeschlagene Lösungskolben mit Kühler zu sehr zerbrechlich sein. Bei 0,03 bis 0,3 Proz. C nimmt Verfasser 5,54 g Bohrspäne, beim Kochen ist dann die Substanz in einer Stunde gelöst. Corleis hat eine Schwefelsäure von 1,58 vorgeschlagen, Verfasser hält jedoch eine solche, die aus 2,1 Litern Schwefelsäure (1,84) und 1 Liter Wasser gemischt ist, für geeigneter, da man so eine noch höhere Konzentration erzielt. Zum Einfüllen der Substanz dient

[1] Ann. Chim. anal. appliq. 4, 73—76; Ref. Chem. Centr. 70, I, 903. — [2] Österr. Chemikerzeit. 1, 448. — [3] JB. f. 1898, S. 675.

ein 15 mm breiter und 24 cm langer Trichter. Nach dem zweiten Natronkalkrohr ist noch ein mit P_2O_5 gefülltes U-Rohr angebracht, das jedoch nicht gewogen wird. *Tr.*

Otto Herting. Beitrag zur Bestimmung des Kohlenstoffs, des Kupfers und Mangans im Eisen [1]). — Bezugnehmend auf eine Arbeit von E. Murmann [2]) gibt Verfasser einige neue Winke zur Bestimmung obiger Elemente. Zunächst müssen Bohrspäne für Probenahmen stets trocken, nie mit eingefettetem Instrument hergestellt sein. Manganreiches Material feilt man oder zerkleinert es im Stahlmörser. Bei der Corleisschen Methode soll nach Verfasser entgegen der Angabe von Murmann bei richtigem Arbeiten eine zu heftige Reaktion und ein damit verbundener Verlust nicht eintreten. Als eine schnelle Methode zur Kohlenstoffbestimmung empfiehlt Verfasser diejenige von G. Heid [3]), bei welcher das Eisen in Kupferammonchlorid gelöst und der Kohlenstoff gesammelt, gereinigt und gewogen wird. Die Angabe Murmanns, daß man nur annähernde Resultate bei der Kupferbestimmung erhielte, wenn man hierzu die zur Schwefelbestimmung benutzte Eisenlösung verwendet, scheint, sofern wenigstens nicht ein relativ hoher Cu- oder S-Gehalt vorliegt, sich nicht zu bestätigen. Das Mangan werde in der Praxis am besten nach der Methode von Volhard-Wolff auf maßanalytischem Wege bestimmt, doch ist der Mangantiter nicht, wie Ledebur angibt, 0,2946, sondern 0,308. *Tr.*

J. T. Die Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl. Apparate und Materialien [4]). — Der von H. Jervis [5]) empfohlene pneumatische Rührapparat, mittels dessen eine Anzahl Stahlproben gleichmäßig beim Lösen geschüttelt werden soll, besteht in mehreren miteinander verbundenen Flaschen, deren Flüssigkeit durch Luft, welche man mittels der Luftpumpe hindurchsaugt, bewegt wird. Um zu vermeiden, daß unter gewissen Umständen die Flüssigkeit der einen Flasche bei Minderdruck in die andere übergesaugt wird, schlägt Verfasser vor, entweder in der einen Flasche ein sehr langes Rohr einzusetzen oder vor die Flaschenreihe eine Flasche mit einer schweren Flüssigkeit (Hg) vorzulegen. Verfasser bespricht ferner die Einwirkung von Kupferlösungen auf Eisen. Löst man Eisen in Kupferchlorid, so bildet sich neben Eisen-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1193—1194. — [2]) Daselbst, S. 883. — [3]) Engin. and Min. J. 63. — [4]) Chem. News 79, 169—170. — [5]) Daselbst, S. 86.

chlorür Kupfer. Letzteres wirkt nun auf das überschüssige Kupferchlorid ein und bildet Kupferchlorür, das beim Durchsaugen von Luft wieder in Kupferchlorid verwandelt wird. Verfasser sucht nun die Frage zu entscheiden, wie oft eine Kupferchloridlösung zur Lösung des Eisens sich benutzen läßt. Verwendet wurde bei diesen Versuchen eine gesättigte Kupferammoniumchloridlösung, die 5 Proz. starke Salzsäure enthielt, eingetragen und unter Rühren gelöst wurden 5 g Stahl. Als die Operation vier- bis fünfmal wiederholt war, trat eine Verlangsamung beim Filtrieren ein. Bei dem achten Versuche konnte überhaupt nur noch nach vorheriger Verdünnung filtriert werden. Der Kohlenstoffrückstand der sechs ersten Proben gab gut übereinstimmende Werte. Es geht also aus diesen Versuchen hervor, daß das einmal verbrauchte Kupferammoniumchlorid noch nicht wertlos ist. Neutrale Kupferlösungen können nicht so gut verwendet werden, weil das Eisen nach der Oxydation sich ausscheidet. Löst man aber eine Probe unter Schütteln in einer verschlossenen Flasche, so kann man die Lösung ohne Eisenabscheidung filtrieren. Oxydiert man das Filtrat durch Luftdurchsaugen und läßt das Eisenoxyd sich absetzen, so kann man die klare grüne Lösung wieder benutzen. *Tr.*

George T. Dougherty. Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl ohne Verbrennungsapparat[1]). — Um Graphit zu bestimmen, löst Verfasser 1 g von Roh- oder Gußeisen in 60 ccm Salpetersäure (1,135), erhitzt gelinde, bis alles gelöst und kocht einige Minuten stärker, um den gebundenen Kohlenstoff in Lösung zu bringen. Man dampfe nicht unnötig ein, verwende keine stärkere Säure oder viel weniger Säure, da sonst mehr Kieselsäure gelatinös wird und den unlöslichen Rückstand vermehrt. Ein Goochtiegel wird mit Deckel und Kappe gewogen und mit einem Blatt aschefreien Filtrierpapiers beschickt; auf dem Papier sammelt man dann den Rückstand, wäscht ihn fünfmal mit heißer 10 proz. Salpetersäure aus, dann mit heißem Wasser. Der Tiegel sammt Inhalt wird bei 115 bis 120° getrocknet und gewogen. Man findet so die Menge des Graphits + unlöslicher Rückstand. Verbrennt man jetzt mit Bunsenbrenner den Graphit, so bleibt die Kieselsäure zurück, zuweilen mit wenig Eisenoxyd (0,0005 bis 0,0040 g) verunreinigt. Aus der Differenz berechnet sich die Graphitmenge. Um den gebundenen Kohlenstoff zu bestimmen, löst Verfasser 1 oder 2 g Späne in einem Becherglas mit 60 oder 100 ccm einer mäßig warmen 33 proz. Lösung von Kupferkaliumchlorid, die mit 5 Proz.

[1]) Chem. News 80, 121—122.

starker Salzsäure angesäuert ist. Die Kupferlösung wird dann mittels Goochtiegels in derselben Weise, wie oben beschrieben, filtriert, der Rückstand zweimal mit heißer, verdünnter Salzsäure, zweimal mit heißem Wasser und einmal mit heißer Salpetersäure (1,135) nachgewaschen und nach Verdrängen der Salpetersäure durch heißes Wasser das Ganze bei 120° getrocknet. Die Gewichtszunahme des Tiegels zeigt die Menge des Graphits, organischer Verbindung, Kieselsäure und zuweilen von etwas CaO an. Man verbrennt dann den Graphit und die organische Verbindung und wägt wieder. Man kann nunmehr, da man den nicht verbrennlichen Rückstand und die Menge des Graphits, die man besonders ermittelt hat, kennt, leicht die Menge des gebundenen Kohlenstoffs berechnen, indem man die für die organische Verbindung sich ergebende Differenz mit 0,675 multipliziert. Bei Ferromangan ist der Tiegelrückstand, den man hier auf Asbest sammeln muß, kupferhaltig, man verbrennt zweckmäßig im Sauerstoffstrome. Der Faktor für den gebundenen Kohlenstoff ist hier 0,80 oder mehr. Die Methode soll für Ferromangan noch weiter ausgearbeitet werden. *Tr.*

Harry Brearley. Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl ohne Verbrennungsapparat[1]). — Die Methode von Dougherty[2]) bringt nichts neues. Schneller in der Ausführung sei sie zwar durchaus nicht als die Verbrennungsmethode, wohl aber einfacher, daß sie fehlerfreier sei, bestätigt sich nicht, zumal ja die Anwesenheit von Chrom und Wolfram sie sogar ungeeignet macht. Bezüglich der Berechnung des gebundenen Kohlenstoffs im kohlehaltigen Rückstande sind die Ansichten sehr verschieden. Nach Schützenbergers oder Zaboudskys Formel berechnet sich ein Kohlenstoffgehalt von über 70, während Blair angibt, der Rückstand enthalte etwa 70 Proz. C und Dougherty den Faktor 67,5 annimmt. Auch das Waschen des Kohlenstoffrückstandes mit heißer Salpetersäure verwirft Verfasser, da nach Zaboudsky der Rückstand in warmer Salpetersäure löslich ist. In einem Anhang wird noch die Verbrennungsmethode berücksichtigt und auf ihre Vorzüge hingewiesen, speziell bei solchen Stahlsorten, die noch besondere Elemente enthalten und bei denen das von Dougherty beschriebene Verfahren im Stiche läßt. *Tr.*

George T. Dougherty. Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl ohne Absorptionsapparat[3]). — Gegenüber H. Brearley

[1]) Chem. News 80, 146. — [2]) Daselbst, S. 121. — [3]) Daselbst, S. 242—243.

bemerkt Verfasser, daß er durchaus nicht habe eine neue Methode beschreiben wollen, sondern daß die Neuerungen sich bei seiner Methode nur auf Einzelheiten beziehen. Die Untersuchungen über den Kohlenstoffgehalt der Kohlenstoffverbindung, die von anderer Seite bereits ausgeführt worden seien, wären ihm unbekannt gewesen, ebenso Arbeiten, bei denen der Kohlenstoff direkt bestimmt würde nach einem Prinzip, das seiner Methode zu Grunde liege. Der von ihm für den Kohlenstoffgehalt der Kohlenstoffverbindung aufgestellte Faktor 67,5 sei an mehreren Stahlproben von verschiedenem Kohlenstoffgehalt festgelegt worden. Daß der kohlenstoffhaltige Rückstand in Salpetersäure löslich sei, glaubt Verfasser nicht annehmen zu können, da sonst der Faktor größer sein müßte, wohl aber würden durch das Waschen mit der heißen Salpetersäure Kupfersulfid und Phosphid, die meist im Rückstande enthalten sind, beseitigt. Verfasser bespricht dann schließlich noch die Fehlerquellen, die der allgemeinen Verbrennungsmethode anhaften können. Er führt zum Vergleich eine Reihe von Analysen an, die von verschiedenen Chemikern an demselben Stück Eisen gemacht sind und zwar sieben Bestimmungen durch die Färbung (Durchschnitt 0,43), acht durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure (Durchschnitt 0,46), acht durch Verbrennung im Platinrohr und Wägen der im KOH gesammelten CO_2 (Durchschnitt 0,49) und zwei durch Verbrennung und Absorption der CO_2 in Baryt (Durchschnitt 0,59). *Tr.*

Harry Brearley. Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl ohne Absorptionsapparat[1]). — Verfasser bringt wieder eine Entgegnung auf die Antwort Doughertys, betreffs der im Titel erwähnten Methode. Daß Dougherty den Faktor 67,5 für den Kohlenstoff in gebundener Form als übereinstimmend erklärt mit den von Schützenberger, Zaboudsky und Blair gefundenen Faktoren (etwa 70), damit ist Verfasser nicht einverstanden. Die Behandlung, welche Dougherty mit dem kohlenstoffhaltigen Rückstande vornimmt, d. h. das Waschen mit heißer Salpetersäure, führt, wie Zaboudsky erkannt hat, zu eventuellen nitrierten Produkten. Die von Dougherty angeführten Analysen, welche zu Ungunsten der Verbrennungsmethode sprechen sollen, sind nach Ansicht des Verfassers kein Beleg für etwaige Fehlerquellen, da er auf Grund von mehreren Tausend Verbrennungsanalysen die Methode selbst bei Anwesenheit von anderen Elementen als zuverlässig erkannt hat, so daß die Unterschiede in

[1]) Chem. News 80, 266—267.

den angeführten Analysen wohl auf Zufälligkeiten zurückzuführen sein dürften. *Tr.*

J. T. Die volumetrische Bestimmung von Kohlenstoff [1]). — Die Methode beruht darauf, daß man den Kohlenstoff durch Chromsäure oxydiert und dann den Überschuß der Chromsäure zurückmißt. $3C + 4CrO_3 + 6H_2SO_4 = 3CO_2 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$. Der Kohlenstoff wird bei Stahl durch Behandlung mit irgend einer der üblichen Kupferlösungen getrennt, abfiltriert und mit heißer verdünnter Schwefelsäure so lange gewaschen, bis die Waschwässer auf Permanganat nicht mehr reagieren, d. h., alles Ferro- und Cuprosalz entfernt ist. Der Kohlenstoff wird dann mit einer Normal-Kaliumbichromatlösung, die Schwefelsäure enthält, in einem geeigneten Bade oxydiert. Die vom Verfasser angeführten Analysen zeigen gute Übereinstimmung. Erhitzt man im Chlorcalciumbad auf 130°, so ist selbst der graphitische Kohlenstoff des Roheisens in anderthalb Stunden völlig oxydiert und der Kohlenstoff des gewöhnlichen Stahls in etwa 20 Minuten. Wenn nun spezielle Stahlsorten außer Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Schwefel und Phosphor noch andere Elemente enthalten, so bleiben diese beim Lösen des Stahls mit Kupfersalz im kohlehaltigen Rückstand und können dann bei der volumetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs Fehler bedingen. Für Wolframstahl ist das volumetrische Verfahren nur in begrenztem Maße möglich. Bei Molybdänstahl wirkt das Molybdän nicht störend, obgleich es teilweise dem Kohlenstoff beigemischt ist. Zwei Proben, von denen die eine 3, die andere 8 Proz. Molybdän enthielt, gaben Resultate, die mit der gewichtsanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffs gut übereinstimmten. Bei Chromstahl existiert das Chrom im Kohlenstoffrückstand als Doppelcarbid von Chrom und Eisen. Beide Metalle äußern auf die Chromsäure einen reduzierenden Einfluß, so daß selbst Spuren von Chrom die Methode unbrauchbar machen. *Tr.*

J. T. Die volumetrische Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl [2]). — Aus neueren Versuchen des Verfasser geht hervor, daß für die Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs eine 50- bis 70proz. Säure, für Graphitkohlenstoff eine solche von 90 Proz. am geeignetsten ist. Die Zersetzung, welche ein Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure bei Temperaturen von 100 bis 130° erfährt, ist am stärksten bei einer 80proz. Säure, während eine 50- bis 60proz. Säure sich auch beim längeren Erhitzen der Mischung als am beständigsten erweist. *Tr.*

---

[1]) Chem. News 80, 52—54. — [2]) Daselbst, S. 210—211.

Allen P. Ford und J. M. Bregowsky. Die Bestimmung des graphitischen Kohlenstoffs in Guß- und Roheisen[1]). — Man löst 1 g der Eisenprobe in Salpetersäure (1,12), besser ohne Erhitzen, fügt dann einige Tropfen Flußsäure hinzu und erhitzt kurze Zeit. Die Menge der Flußsäure richtet sich nach der Siliciummenge des Eisens. Man verdünnt nunmehr mit dem 4- bis 5fachen Vol. Wasser und filtriert mittels des Goochtiegels. Der als Filtermaterial dienende Asbest muß mit Salzsäure gereinigt und so lange geglüht sein, bis er keinen Gewichtsverlust mehr zeigt, bevor man ihn zum Sammeln des Graphits verwendet. Der im Goochtiegel gesammelte Graphit wird dann mit verdünnter Salzsäure und heißem Wasser gewaschen, eine Stunde bei 120° getrocknet, gewogen, der Graphit verbrannt und dann der Tiegel wieder gewogen. Die Differenz der beiden Gewichte zeigt die Menge des Graphits an. *Tr.*

Josef Spüller. Eine Schnell-Eggertz-Methode[2]). — Verfasser empfiehlt eine Methode, die als eine Modifikation derjenigen von Eggertz anzusehen ist und in etwa 12 bis 14 Minuten zuverlässige Resultate liefert. Die Bohrspäne (0,1 g) sowie eine entsprechende Menge des Vergleichsstahles bringt man in Eprouvetten von 140 mm Länge und 14 mm Breite, gibt 5 ccm chemisch reiner Salpetersäure (1,2) hinzu und läßt eine halbe Minute stehen. Unterdessen hat man ein Paraffinbad auf 135° erhitzt; in dieses bringt man die Eprouvetten und läßt fünf Minuten kochen, bis die Späne gelöst sind. Um nun die Farbe der Lösungen miteinander vergleichen zu können, bringt man dieselben nach dem Erkalten in ein sogenanntes Kohlenstoffrohr, das in $^1/_{10}$ ccm geteilt ist und eine Länge von 380 mm, sowie eine Breite von 12 mm besitzt. Die in das Rohr eingefüllte Lösung des Normalstahles wird bei einem Kohlenstoffgehalt von mehr als 0,45 Proz. auf das 20fache, bei solchem mit unter 0,45 Proz., der Eisenfärbung wegen, auf das 30- bis 40fache verdünnt. In ein zweites solches Rohr bringt man dann die Lösung der zu untersuchenden Probe und verdünnt mit destilliertem Wasser so lange, bis die Lösung die gleiche Farbe besitzt, wie die Kontrollösung. Teilt man dann die Anzahl Kubikcentimeter durch 20, resp. 30 oder 40, so erhält man direkt den Prozentgehalt der Probe an Kohlenstoff. Der Vergleich der Proben geschieht in einem Eggertzschen Dunkelkästchen. Verfasser hat dieses sehr rasch ausführbare Verfahren bei Tiegelgußstahl, Derby- und Martinstahl als korrekt befunden. *Tr.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1113—1115. — [2]) Chemikerzeit. 23, 476—478.

Jas. Brakes. Bestimmung von Titansäure in Eisenerz[1]. — 1 g Substanz wird in Salzsäure gelöst, der Rückstand mit Na_2CO_3 geschmolzen, die Schmelze gleichfalls in HCl gelöst, und dann werden die beiden vereinigten Lösungen nach dem Filtrieren so lange mit Ammoniak versetzt, bis ein ganz geringer Niederschlag entsteht. Nachdem man durch Zufügen einiger Tropfen HCl letzteren wieder gelöst, läßt man die mit 30 bis 50 ccm H_2SO_3 versetzte Lösung an einem warmen Orte stehen, bis sie farblos erscheint, dann kocht man 30 Minuten, indem man mittels schwefliger Säure das Flüssigkeitsvolumen konstant hält, filtriert heiß, wäscht heiß aus, glüht nach dem Filtrieren, vertreibt, nachdem man einige Tropfen Schwefelsäure und wenige Kubikcentimeter HF zugefügt, die Kieselsäure, glüht abermals und wägt die rückständige TiO_2. Sollte letztere etwas Eisen enthalten, so kann man es mit HCl entziehen und besonders ermitteln. Das Flüssigkeitsvolumen nach dem Zusatz von NH_3 und H_2SO_3 darf 250 bis 300 ccm nicht überschreiten. Die Analyse kann in etwa fünf Stunden ausgeführt werden und liefert gute Resultate. *Tr.*

F. A. Gooch u. Franke Stuart Havens. Die Verflüchtigung der Eisenchloride bei der Analyse und die Trennung der Oxyde von Eisen und Aluminium[2]. — Die Verfasser bestätigen die Beobachtungen von Moyer[3], daß Eisenoxyd bei etwa 200° im Chlorwasserstoffstrome erhitzt, sich als Eisenchlorid verflüchtigt, hierbei aber ein lachsfarbener kristallinischer Rückstand entsteht, der, wenn er selbst länger im trockenen HCl-Gas und auch schließlich bei höherer Temperatur (500°) erhitzt wird, sich nicht sichtbar verändert. Zuweilen, speziell nach einem zweiten Erhitzen, erscheint der Rückstand auch weiß, er ist dann in Wasser löslich und zeigt die Reaktion eines Eisenoxydulsalzes. Verfasser fanden nun, daß, wenn man Eisenoxyd im raschen HCl-Strome auf 450 bis 500° erhitzt, sich das ganze Oxyd ohne jeden Rückstand verflüchtigen läßt. Bei der höheren Temperatur ist der Dissoziationsgrad geringer als bei 200°. Enthält der HCl-Strom etwas Chlor beigemengt, so kann man auch bei 200° eine völlige Verflüchtigung des Eisenoxyds erzielen. Verfasser haben dieses Verhalten zu einer Trennung von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd benutzt, indem sie das Eisen entweder durch Erhitzen im HCl-Strom auf 450 bis 500° oder im chlorhaltigen HCl-Strom bei 180 bis 200° verflüchtigten. Die Beleganalysen sind sehr befriedigend. *Tr.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 1097. — [2]) Sill. Am. J. [4] 7, 370—374; Zeitschr. anorg. Chem 21, 21—27. — [3]) JB. f. 1886, S. 2123.

Fr. St. Havens und A. F. Way. Die Trennung des Eisens von Chrom, Zirkon und Beryllium durch die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure [1]). — Verfasser haben das Verfahren, welches Gooch und Havens zur Trennung von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd verwandten, auch zur Trennung des Eisens von Chrom, Zirkon bezw. Beryllium verwendet. Zu diesem Zwecke verflüchtigen sie das Eisenoxyd als Chlorid, indem sie das Oxydgemisch bei einer Temperatur von 200 bis 300° in einem chlorhaltigen Chlorwasserstoffstrom erhitzen. Höhere Temperaturen anzuwenden, ist nicht ratsam, da sonst leicht mechanische Verluste an den anderen Oxyden, besonders Berylliumoxyd, eintreten können. Die Resultate sind sehr zufriedenstellend. *Tr.*

Hugo Bornträger. Über die rasche Lösung von geglühtem Eisenoxyd in Salzsäure [2]). — Verfasser hat gefunden, daß, wenn man dem stark geglühten Eisenoxyd, daß sich bekanntlich schwer in Salzsäure löst, etwas eisenfreies Mangansuperoxyd zusetzt, durch die Chlorentwickelung das Eisenoxyd sehr leicht gelöst wird. Von Königswasser wird sonderbarerweise geglühtes Eisenoxyd nicht gelöst. Chlor ohne Salpetersäure, ebenso naszierender Wasserstoff resp. Brom und Jod wirken stärker, man löst daher am besten das Oxyd in Salzsäure mit Hilfe von Chlor, Brom, Jod, H_2O_2 oder naszierenden Wasserstoff. Hieraus erklärt sich auch, warum manganhaltiges Eisenerz besser von HCl gelöst wird als manganfreies. *Tr.*

J. Knobloch. Über Nichtexistenz der Eisensäure und ihrer Salze [3]). — Verfasser hat die verschiedenen in den Lehrbüchern empfohlenen Methoden zur Herstellung von eisensauren Salzen praktisch versucht und kommt, nachdem er hierbei nur negative Resultate aufzuweisen hatte, zu dem Schlusse, daß nach den bisher bekannt gegebenen Methoden eine Darstellung von eisensauren Salzen unmöglich sei und bezweifelt überdies überhaupt die Existenz solcher Verbindungen. *Tr.*

M. Höhnel. Die Existenz der eisensauren Salze [4]). — Verfasser weist auf die Fehlerquellen hin, die in der Knoblochschen Arbeit enthalten sind. Er führt die verschiedenen Arbeiten über eisensaure Salze an und widerlegt die Angaben von Knobloch. *Tr.*

R. F. Weinland und O. Köppen. Über Ferridoppelfluoride vergl. diesen JB., S. 653. *Bdl.*

---

[1]) Sill. Am. J. [4] 8, 217—218; Zeitschr. anorg. Chem. 21, 389—391. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 774. — [3]) Pharm. Zeitg. 44, 780—781. — [4]) Daselbst, S. 799.

William S. Myers. Eine geeignete Methode, um in Eisenoxydulsalzlösungen die Reduktion zu erhalten[1]. — Verfasser verwendet, um auch beim längeren Stehen solcher Lösungen die Oxydation durch den Luftsauerstoff zu verhüten, das allbekannte Mittel, in die mit etwas konzentrierter Schwefelsäure versetzte Lösung einen eisernen Nagel zu legen. *Tr.*

F. W. Küster und A. Thiel. Über ein neues Hydrat des Kaliumferrosulfats und über die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Hydrate dieses Salzes[2]. — Ein Doppelsalz $K_2SO_4FeSO_4 + 4H_2O$ bildet sich, wenn man äquimolekulare Mengen von Kaliumsulfat und Eisenvitriol bei Wasserbadtemperatur (85°) kristallisieren läßt. Bei 95° erhält man aber ein mit 2 Mol. Wasser kristallisierendes Salz, wenn man schnell auf dem Heißwassertrichter absaugt und im Trockenschranke bei 95° trocknet. Dieses Salz geht in Berührung mit Mutterlauge leicht in das mit $4H_2O$ über, welch letzteres bisher noch nicht beschrieben war. Das mit $2H_2O$ kristallisierende, bereits bekannte Salz ist farblos, das mit $4H_2O$ schwach grün und das bekannte mit $6H_2O$ stärker grün gefärbt. Verfasser haben an diesen drei Hydraten die Löslichkeit in Wasser bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und die Löslichkeitsverhältnisse graphisch dargestellt. *Tr.*

Hermann Metzke. Über einige Arsenate des Eisenoxyds[3]. — In der Einleitung, die hauptsächlich die Arbeiten von Berzelius u. a. berücksichtigt, werden künstliche und natürliche Ferriarsenate erwähnt. Zu letzteren gehört Skorodit, Pharmakosiderit, Pittizit oder Arseneisensinter und weißer Eisensinter. Um widersprechende Angaben und unsichere Analysen der Literatur aufzuklären, hat Verfasser dieses Gebiet von neuem bearbeitet und im wesentlichen Niederschläge untersucht, die bei der Reaktion von Dinatriumarsenat auf Eisenammonalaun entstehen oder aus solchem Ausgangsmaterial sich herstellen lassen. Bei der analytischen Methode wurde die stark salzsaure Lösung der Ferriarsenate mit H_2S unter Druck gefällt, das Gemenge von Arsensulfid und Schwefel mit roter Salpetersäure oxydiert, die Arsensäure als arsensaure Ammonmagnesia gefällt und nach einem besonderen Verfahren in pyroarsensaure Magnesia verwandelt. Das Eisenoxyd wird aus dem oxydierten Filtrat durch NH_3 gefällt und in bekannter Weise ermittelt. Von den Hydraten der Arsensäure erhielt Verfasser die

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **21**, 103. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **21**, 116—121. — [3]) Daselbst **19**, 457—478.

folgenden Ferrisalze. *Primäres Ferriorthoarsenat*, $Fe_2O_3 . 3 As_2O_5 . 16,7 H_2O$, wurde aus vierbasischem Ferriarsenat und Arsensäure bereitet, enthielt eine große Menge essigsaures Ammon und bildete ein lockeres weißes Pulver, das durch Wasser zersetzt wird. *Sekundäres Ferriorthoarsenat*, $2 Fe_2O_3 . 3 As_2O_5 . 22,5 H_2O$, wurde erhalten durch Einwirkung von As_2O_5 auf Produkte, die sich bei der Einwirkung von NaH_2AsO_4 auf Eisenammonalaun ergeben. Gelblichweißes Pulver, das sich in NH_3 mit roter, in Säuren mit gelber Farbe löst. Von den *tertiären Salzen* wurden folgende erhalten. $Fe_2O_3 . As_2O_5 . 9$ bis $10 H_2O$, ferner $Fe_2O_3 . As_2O_5 . 4 H_2O$ (Skorodit) und $Fe_2O_3 . As_2O_5 . 1 H_2O$. Skorodit und die aus ihm durch Wasserabspaltung erhaltenen Salze lösen sich am schwierigsten in Säuren und in Ammoniak. Von *vierbasischen Salzen* wurden hergestellt: $4 Fe_2O_3 . 3 As_2O_5 . 15,4 H_2O$ (Pharmakosiderit), ferner $4 Fe_2O_3 . 3 As_2O_5 . 20,5 H_2O$ und $4 Fe_2O_3 . 3 As_2O_5 . 33,5 H_2O$. Alle aus alkalihaltigen Lösungen entstandenen Ferriarsenate waren durch Alkalisalze verunreinigt. Das Salz des Pentahydrats $5 Fe_2O_3 . 3 As_2O_5$ fehlt bisher noch. *Tr.*

L. Ferrand. Über einige metallische Sulfophosphide. Bespricht auch Eisensulfophosphide; vgl. diesen JB., S. 483. *Bdl.*

W. Herz. Über den Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats[1]. — Reines Ferriacetat, das man aus reinem $Fe(OH)_3$ und Essigsäure bereitet, wird bei gewöhnlicher Temperatur weder durch langes Stehen noch kurz anhaltendes Erhitzen in basisches Salz verwandelt. Die Umwandlung erfolgt erst bei 44° und zwar so langsam, daß man sie quantitativ verfolgen kann. Die Zersetzung entspricht der Gleichung $Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2 H_2O = Fe(OH)_2C_2H_3O_2 + 2 C_2H_4O_2$. Die Umsetzung zeigt den Verlauf einer monomolekularen Reaktion, bei 44° ist die Reaktion umkehrbar und die Essigsäure wirkt schließlich auf diese Umsetzung katalytisch ein. *Tr.*

Arthur Rosenheim und Max Platsch. Über komplexe Eisenoxalate; vgl. diesen JB., S. 292. *Bdl.*

P. Lebeau. Über ein neues Verfahren zur Bereitung von Siliciumeisen[2]. — Gelegentlich von Versuchen, die mit Smaragd im elektrischen Ofen ausgeführt wurden, und eine Reduktion zu Beryllium bezwecken sollten, erkannte Verfasser in Kupfersilicid ein vorzügliches Lösungsmittel für Eisensilicid und gründet hierauf eine neue Darstellungsmethode des letzteren. Zu diesem Zwecke wird grob gepulvertes Kupfersilicid (15 bis 20 Proz. Si)

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 16—20. — [2]) Compt. rend. 128, 933—936.

mit 10 Proz. möglichst reiner Eisenfeile gemischt und das Gemisch im Kohletiegel im elektrischen Ofen 4 bis 5 Minuten mit einem Strom von 950 Amp. und 45 Volt erhitzt. Der zerkleinerte Regulus wird dann mit verdünnter Salzsäure (1:1) vom Kupfersilicid befreit. Der Rückstand wird nach dem Waschen mit Wasser mit gewöhnlicher Natronlauge, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, 10 bis 15 Minuten unter Umschwenken im Wasserbad erwärmt. Nach dem Waschen mit Wasser wiederholt man die Behandlung mit Säure und Lauge noch einmal. Man gewinnt so das *Eisensilicid*, $SiFe$, das verschieden ist von dem auf direktem Wege von Moissan bereiteten $SiFe_2$. Seine Dichte ist 6,17 bei 15°, es ritzt leicht Quarz, greift Korund aber nicht an. Durch die Halogene wird es bei Rotglut angegriffen. Ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure löst das Silicid. Geschmolzenes Alkali, Carbonate der Alkalien für sich allein oder mit Nitrat greifen das Silicid an. *Tr.*

G. de Chalmot. Siliciumeisen mit hohem Siliciumgehalt, seine Eigenschaften, Herstellung und Anwendbarkeit[1]. — Mit Hilfe des elektrischen Ofens kann man jetzt Siliciumeisen mit einem Gehalte bis 50 Proz. Si bereiten; bis 46,5 Proz. sind Eisen und Silicium völlig chemisch gebunden, über 50 Proz. ist überschüssiges Silicium in Form kleiner Kristalle ausgeschieden. Silicide mit 25 bis 50 Proz. Si scheinen aus zwei chemischen Verbindungen Fe_3Si_2 und $FeSi_2$ zu bestehen. Erstere kristallisiert in guten Kristallen mit tetraëdrischen Flächen aus Eisensiliciden mit 25 bis 28 Proz. Si aus. Die zweite Verbindung erhält man aus einer Legierung mit 39 Proz. Si durch sehr vorsichtige Behandlung mit Flußsäure. Ihre Ausbeute beträgt etwa 20 Proz. Sie bildet ein graues, kristallinisches, nicht magnetisches, in Flußsäure lösliches Pulver, ist daher verschieden von einem Silicid mit gleichem Si-Gehalt, das Hahn schon beschrieben hat. Hahn und Fremy haben ferner ein Silicid mit 33,3 Proz. Si beschrieben. Die Abwesenheit eines solchen in seinen Produkten hält Verfasser für höchst wahrscheinlich. Die Eisensilicide sind kristallinisch, weiß oder grau gefärbt, von 25 bis 30 Proz. nehmen sie eine silberartige Politur an, mit wachsenden Si-Gehalt steigt der Schmelzpunkt, so daß bei 32 Proz. die Legierung nur noch im elektrischen Ofen schmilzt. Geringhaltigere Silicide lassen sich gut gießen, zunehmender Si-Gehalt bewirkt Neigung zum Bruch beim Kühlen, die sich jedoch durch schnelles Kühlen herabmindern

[1] Amer. Chem. Soc. J. 21, 59—66.

läßt. Bei mehr als 30 Proz. Si wird das Produkt völlig unmagnetisch. Mit steigendem Si-Gehalt fällt die Dichte. Alle Silicide sind gute Leiter der Elektrizität, sie werden von Säuren, Flußsäure allerdings ausgenommen, um so weniger angegriffen, je mehr Si zugegen ist, während gegen Alkalien die Si-ärmeren Verbindungen widerstandsfähiger sind. Als Rohmaterialien zur Herstellung der Silicide dienen feingemahlene gute Eisenerze und Koks, sowie Flußsand. Eisensilicide sind ein wertvolles Anodenmaterial, da sie die Elektrizität gut leiten und gegen oxydierende Agenzien widerstandsfähig sind. Die 25 proz. Legierung eignet sich wegen ihrer guten Gußfähigkeit und Polierfähigkeit zur Herstellung von Luxusartikeln. Höhere Legierungen können vielleicht Aluminium im Goldschmidt-Prozeß ersetzen und eignen sich wegen ihrer Härte als Schleifmaterial. *Tr.*

Nickel. Kobalt.

Th. W. Richards und Allerton Seward Cushman. Revision des Atomgewichtes von Nickel. II. Mitteilung. Die Bestimmung des Nickels im Nickelbromid [1]). — Im Anschluß an ihre frühere Mitteilung [2]) über diesen Gegenstand, bei der das Atomgewicht des Nickels zu 58,69, bezogen auf O = 16, gefunden wurde, teilen Verfasser neue Versuche mit, bei denen die Reindarstellung des Materials (Nickelbromid) weiter studiert wurde und die Analyse des Nickelbromids insofern vervollständigt wurde, als sowohl Ni als auch Br in diesem bestimmt wurden. Durch Winkler [3]) auf eine etwaige Verunreinigung des von den Verfassern benutzten Nickelbromids aufmerksam gemacht, prüften sie dasselbe und konstatierten darin $^1/_{10}$ Proz. NaBr. Nachdem bei der Analysenmethode der elektrolytische Weg zur Nickelbestimmung sich als unbrauchbar erwiesen hatte, bedienten sich Verfasser einfach der Reduktion des Nickelbromids durch feuchten Wasserstoff. Das bei diesen Versuchen resultierende Nickel okkludierte eine merkliche Menge von Wasserstoff nicht. Als zur Beseitigung des Bromnatriums das reduzierte Nickelmetall wiederholt mit reinem Wasser digeriert und die Menge des Broms mit $AgNO_3$ ermittelt wurde, zeigte sich, daß nur geringe Mengen des Nickels durch die Behandlung mit reinem Wasser in Form von Hydroxyd gelöst wurden, und zwar in colloidaler Form. Infolge des Gehaltes des Nickels an Bromnatrium ist nach Verfassern eine

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 352—376. — [2]) JB. f. 1898, S. 682. — [3]) JB. f. 1898, S. 681.

Korrektion von 0,015 g nötig, die zu dem angegebenen Atomgewicht hinzugezählt werden muß. Als Mittel von sechs Analysen ergab sich der Wert 58,706. Den Schluß der umfangreichen Arbeit bildet eine kurze kritische Zusammenstellung der früheren Arbeiten, die sich mit der Bestimmung des Atomgewichtes von Nickel befassen. *Tr.*

A. E. Tutton. Die thermale Expansion von reinem Nickel und Kobalt [1]). — Für reines Nickel ist der mittlere Koeffizient der linearen Expansion, $a + bt$ zwischen 0^0 und $t^0 = 0,00001248 + 0,0000000074\,t$ oder $10^{-8}\,(1248 + 0,74\,t)$. Der wahre Koeffizient α_1 der linearen Expansion bei t^0, oder der mittlere Koeffizient zwischen zwei Temperaturen, deren Mittel t ist, ist $\alpha = a + 2\,b\,.\,t$ oder $10^{-8}\,(1248 + 1,48\,t)$. Für reines Kobalt ergab sich als Koeffizient der linearen Expansion $a + bt$ zwischen 0^0 und $t^0 = 10^{-8}\,(1208 + 0,64\,t)$ und für $\alpha = a + 2\,bt$ oder $10^{-8}\,(1208 + 1,28\,t)$. Fizeau hat für Nickel und Kobalt bei 40^0 die Expansion 0,00001279 bezw. 0,00001236 gefunden. Rechnet man diese Werte auf 0^0 um, so sind sie fast identisch mit denjenigen des Verfassers. *Tr.*

A. Werner. Über Äthylendiamin- und Propylendiaminverbindungen von Salzen zweiwertiger Metalle. Über Nickelverbindungen vergl. diesen JB., S. 308. *Bdl.*

H. M. Fernberger und Edgar F. Smith. Über die elektrolytische Abscheidung des Nickels aus Phosphatlösungen vergl. diesen JB., S. 321. *Bdl.*

Wm. Sargent. Die Bestimmung von Nickel in Nickelstahl [2]). — Man löst bei dieser Methode, die eine Modifikation der Methode von Chase verbunden mit derjenigen von Campbell und Andrews darstellt, 2 g Stahl in Salzsäure (1,1), oxydiert das Eisen mittels Salpetersäure, dampft zur Trockne, nimmt in 20 ccm HCl auf, engt wieder auf 10 ccm ein und bringt das Ganze in einen Scheidetrichter (250 ccm). Man schüttelt nun mit 40 ccm alkoholfreiem Äther, der vorher mit 5 ccm starker Salzsäure geschüttelt war, etwa zehn Minuten, indem man den Trichter häufig kühlt. Man trennt hierauf die wässerige Schicht von der ätherischen, welch letztere das Eisenchlorid enthält. Die wässerige, das Nickel enthaltende Flüssigkeit erhitzt man nunmehr, um den Äther auszutreiben, verdünnt auf 200 ccm und beseitigt durch NH_3 und Brom etwaiges Eisen und Mangan. Nach dem Filtrieren löst

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 65, 306—312. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 854—857.

man wieder in HCl, fällt wieder mit NH_3 und Bromwasser, filtriert und vereinigt die beiden Filtrate, säuert mit HCl an, treibt durch Erhitzen das Brom aus und fällt das Kupfer als Sulfid. Im Filtrat von CuS ist nur Nickel enthalten, man engt auf 100 ccm ein, kühlt ab und fügt 1 ccm überschüssiges NH_3 hinzu. Zur Nickellösung gibt man alsdann 5 ccm Silbernitrat und dieselbe Menge einer 2 proz. Jodkaliumlösung und titriert die opaleszierende Lösung bei Handwärme mit einer Normalcyankaliumlösung auf schwarzem Untergrunde. Einen blinden Versuch führt man mit Silbernitrat und Jodkalium aus und zieht diesen Betrag dann von der verbrauchten Cyankaliumlösung ab. Chlorammon hat, wie aus entsprechenden Versuchen des Verfassers sich ergibt, keinen Einfluß auf die Titration. Um im Ferronickel das Nickel zu bestimmen, löst man 20 g der Probe in Königswasser, dampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit HCl (1,1) auf, verdünnt auf 1 Liter, nimmt hiervon 50 ccm, die man nach dem Ansäuern mit 5 ccm starker HCl auf ein Sechstel konzentriert und dann in obiger Weise weiter behandelt. *Tr.*

G. Giorgis. Volumetrische Nickelbestimmung[1]. — Während Gibbs zur volumetrischen Bestimmung des Nickels letzteres mit einer gemessenen Menge von Oxalsäure fällt und nach dem Filtrieren die überschüssige Oxalsäure im Filtrat mittels Permanganat feststellt, verwendet Verfasser zur Ausfällung des Nickels als neutrales Nickeloxalat eine Lösung von Baryumoxalat bezw. Strontiumoxalat in Oxalsäure. Der Titer der letztgenannten Fällungsmittel wird vorher mit Permanganat ermittelt und auf Oxalsäure berechnet. Nach der Fällung kocht man eine gewisse Zeit, läßt dann erkalten, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf, dekantiert durch ein trockenes Filter und ermittelt in einem aliquoten Teile des Filtrates den Überschuß an Oxalsäure durch Titrieren mittels Permanganat. Man kann aber auch das Nickeloxalat zur Bestimmung verwenden. In diesem Falle wäscht man dasselbe gut aus, bis das Waschwasser mit Calciumsalz keine Reaktion mehr zeigt. Das Oxalat zersetzt man dann mit Schwefelsäure und bestimmt die an das Nickel gebunden gewesene Oxalsäure durch Titration mit Permanganat. *Tr.*

Maurice Lucas. Kolorimetrische Bestimmung von Nickel[2]. — Um in Nickelstahl den Gehalt an Nickel rasch zu ermitteln, bedient sich Verfasser der roten Färbung, die Kalium- oder Ammoniumsulfocarbonat mit Nickelsalzen liefert. Um möglichst

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 72—80. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 432—433.

gleichmäßige und haltbare Färbungen zu erhalten, ist ein großer Überschuß vom Reagens nötig. Kobaltsalze müssen vorher entfernt werden, da sie mit dem Reagens gleichfalls eine Färbung geben. Kupfer entfernt man entweder vorher mit H_2S, oder man bestimmt es kolorimetrisch mit Ferrocyankalium und zieht es ab von der mittels Sulfocarbonat gefundenen Menge Ni + Cu (Kupfer gibt annähernd eine ebenso starke Färbung wie Nickel). Zur Analyse behandelt man 1 bis 2 g des Metalls mit Königswasser und fügt zu der Lösung nacheinander Ammoniak und Ammonsalz. Nach dem Verdünnen auf 500 ccm nimmt man drei Proben zu 50 ccm, fügt zur ersteren 10 ccm Ammoniumsulfocarbonat, zur zweiten dasselbe Volumen Kaliumsulfocarbonat. Ist im ersteren Falle die Färbung brauner als im zweiten, so ist das Nickel mit Kobalt gemischt, und dann sind in bekannter Weise die Metalle zu trennen. Ist Kobalt abwesend, so vergleicht man die Färbung mit einer Vergleichsflüssigkeit, die man sich aus einer Lösung von salpetersaurem Nickel von bekanntem Gehalt bereitet hat. Die dritte Probe der ammoniakalischen Flüssigkeit dient zur Kontrolle. *Tr.*

Arthur Marshall. Einfluß von Ammoniumsalzen auf die Fällung von Nickel durch Ammoniak[1]). — Verfasser zeigt, daß Nickel und auch andere Metalle wie Zink, Kobalt, Mangan mit Ammoniak Fällungen geben, wenn nicht viel überschüssiges Ammoniak oder Ammonsalze oder beides zugegen sind. Diese Fällungen scheinen aus basischen Salzen zu bestehen. So erhielt beispielsweise Verfasser, als er Nickelammonsulfat (2 g auf 220 ccm) mit 20 ccm NH_3 (17 g im Liter) kurze Zeit erhitzte, eine hellgrüne Fällung von der Formel $NiSO_4 . 8 NiO . 16 H_2O$. Ammonsalze haben mehr Einfluß als äquivalente Ammoniakmengen, das Nickel in Lösung zu halten. Solche Fällungen entstehen in verdünnten Lösungen rascher als in konzentrierten, und man erhält sie zuweilen durch bloßes Verdünnen oder Erhitzen. Eine bestimmte Regel, wie man solche Fällungen vermeiden kann, läßt sich nicht geben, doch scheint die Anwesenheit gewisser anderer Substanzen, z. B. Eisen und Alkalisalzen, für die Fällung günstig zu wirken. *Tr.*

J. Livingston R. Morgan und A. H. Gotthelf. Die Theorie der Bildung von Nickelsulfid[2]). — Verfasser besprechen die bekannte Tatsache, daß das NiS, das aus alkalischer Lösung durch H_2S ausgefällt ist, in verdünnter Säure unlöslich ist, während es doch aus einer Flüssigkeit, die mit der verdünnten Säure gleiche Stärke hat, durch H_2S nicht abgeschieden werden kann.

[1]) Analyst 24, 202—205. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 494—502.

Mit Hilfe der Ionentheorie suchen Verfasser diesen Widerspruch zu erklären und verweisen auch in einer Anmerkung noch auf die Beobachtung von Baubigny, der gezeigt hat, daß in neutralen Lösungen von Nickelsalzen das Nickel durch Schwefelwasserstoff nach Ablauf eines Monats vollständig gefällt ist, ein Beweis, daß die Bildung des Sulfids unter diesen Umständen Zeit braucht und die Nichtbildung des Schwefelnickels dadurch zu erklären ist, daß der Prozeß zu langsam vor sich geht, um bemerkt zu werden. In derselben Weise wäre es möglich, daß Säuren das Sulfid auch im Laufe der Zeit lösen könnten. Wegen der Einzelheiten bezüglich der theoretischen Erklärung muß auf die Originalabhandlung hingewiesen werden. *Tr.*

Rudolf Uhlenhuth. Über eine Verbindung von Nickelsulfat mit Hydroxylamin [1]). — Setzt man die reine Base einer kalt gesättigten Lösung von Nickelsulfat zu, so geht die grüne Farbe der Lösung allmählich in Rot über und nach einem Tage, sicherer bei Zusatz nur weniger Tropfen Alkohol, scheiden sich schöne, rote Kristalle ab. Ist die Nickellösung nicht konzentriert genug, so bildet Hydroxylamin nur eine weiße Fällung. Setzt man zu der roten Lösung zu viel Alkohol, so überziehen sich die Kristalle mit einer rotbraunen Kruste. Die Zusammensetzung der roten Kristalle entspricht der Formel $NiSO_4 + 6NH_2OH$. Durch Wasser oder Alkohol wird das Salz unter Abscheidung eines weißen Pulvers, das noch näher untersucht werden soll, zersetzt. Die wässerige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung. Beim Erhitzen bläht sich das Salz stark auf, färbt sich erst blau und beim Glühen schließlich weiß. Die blaue Verbindung dürfte wohl ein Nickelsalz mit weniger Kristallhydroxylamin sein. *Tr.*

Robert Funk. Löslichkeit von Nickelnitrat siehe diesen JB., S. 236. *Bdl.*

L. Ferrand. Über einige metallische Sulfophosphide. Bespricht auch Nickelsulfophosphide; vergl. auch diesen JB., S. 483. *Bdl.*

Theodore William Richards und Gregory Paul Baxter. Revision des Atomgewichtes von Kobalt, II. Mitteilung. Die Bestimmung des Kobalts im Kobaltbromid [2]). — Da analog wie beim Nickel bei der Sublimation des Kobaltbromids im Porzellanrohr geringe Verunreinigungen in die Substanz hineingelangen können, so haben Verfasser, um eine vollständige prozentische Zusammensetzung zu erfahren, im Kobaltbromid auch die Kobalt-

[1]) Ann. Chem. 307, 332—334. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 21, 250—272; vergl. JB. f. 1898, S. 688.

menge bestimmt. Die Bestimmung des Kobalts geschah so, daß das Kobaltbromid in einem Strome von feuchtem Wasserstoff so lange erhitzt wurde, bis keine Dämpfe von HBr mehr entwichen. Man erhält so das Kobalt als einen grauen, metallischen Schwamm, der Wasserstoff, wie entsprechende Versuche zeigten, nicht okkludiert. Bei der Reduktion sublimierte in den meisten Fällen eine geringe Menge Bromid, dessen Menge bestimmt wurde. Das reduzierte Metall enthielt immer geringe Verunreinigungen von Alkalibromid, in einigen Fällen waren auch Spuren von Sulfat vorhanden. Diese Verunreinigungen entfernt man durch Auslaugen des Kobalts. Der Rückstand, den man beim Eindampfen des Auslaugwassers vom reduzierten Kobalt erhält, entspricht mit nur geringem Fehler dem Gewicht der Verunreinigungen. Als höchsten Wert ermittelten Verfasser bei ihren Versuchen 59,021, als niedrigsten 58,955. Es soll, da diese Resultate nicht sehr gut übereinstimmen, das Atomgewicht des Kobalts nochmals nach einer ganz anderen Methode untersucht werden. Verfasser antworten auf die Kritik, welche ihre früheren Arbeiten über diesen Gegenstand von seiten Winklers erfahren haben, bestätigen aber die Vermutung des genannten Forschers, daß HBr die Porzellanröhre angreife und so das Bromid verunreinigt wird. Mit Winkler stimmen die Verfasser ferner darin überein, daß Kobalt das höhere Atomgewicht besitzt. *Tr.*

Theodore William Richards und Gregory Paul Baxter. Revision des Atomgewichtes von Kobalt, III. Mitteilung. Die Analyse von Kobaltchlorür und Kobaltoxydul [1]). — Zwei Reihen von Versuchen werden beschrieben, die zur Sicherung der früher schon am Kobaltbromid gemachten Atomgewichtsbestimmung dienen sollten. Aus Purpureokobaltchlorid dargestelltes Kobaltchlorür wurde nach dem Wägen im Wasserstoffstrome reduziert. Hierbei zeigte sich jedoch, daß Ammon- und Alkalichlorid in dem Kobaltchlorür enthalten waren. Das Atomgewicht ergab sich etwas höher als bei Kobaltbromid, nämlich 59,045. Als Verfasser Kobaltooxyd durch Erhitzen von Kobaltioxyd bei bestimmtem, kleinem Sauerstoffdruck darstellten und dann durch Wasserstoff reduzierten, ergaben sich für das Atomgewicht des Kobalts Werte, die unter sich wenig übereinstimmten, das Mittel betrug 58,954. Zum Schluß geben Verfasser noch eine kritische Übersicht über alle die Untersuchungen, welche die Atomgewichtsbestimmung des Kobalts zum Gegenstande haben. *Tr.*

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 221—234.

A. Werner. Über komplexe Kobaltammoniakverbindungen. Vergl. diesen JB., S. 304. *Bdl.*

A. Werner. Über Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze. Vergl. diesen JB., S. 306. *Bdl.*

A. Werner. Über Äthylendiamin- und Propylendiaminverbindungen des zweiwertigen Kobaltes. Vergl. diesen JB., S. 308. *Bdl.*

A. Werner. Über Rhodanatokobaltisalze und strukturisomere Verbindungen. Vergl. diesen JB., S. 312. *Bdl.*

N. Rusting. Einfache und empfindliche Reaktion auf Kobalt[1]). — Die verdünnte Kobaltlösung wird nach dem Vermischen mit Rhodankalium mit Ätheralkohol überschichtet, wodurch die Schicht prächtig blau, vermutlich infolge von Rhodankobalt, sich färbt. Die Reaktion gelingt noch bei Verdünnungen von 1 : 20000. *Tr.*

H. Wefers Bettink. Reaktion auf Kobalt bei Gegenwart von Eisenverbindungen[2]). — Beim Nachweis des Kobalts mittels Rhodankalium und Ätheralkohol ist die Anwesenheit von Eisensalzen störend, da in diesem Falle die Färbung von Eisenrhodanid die blaue Farbe des Kobaltrhodanids verdeckt. Man kann das Rhodaneisen aber durch Ausschütteln mit Äther zunächst entfernen, da Rhodaneisen in Äther leicht, Rhodankobalt aber darin nicht löslich ist. Erst wenn mittels Äther das Rhodaneisen entfernt ist, überschichtet man mit Ätheralkohol. Man kann auch die Eisensalze zu Ferrosalzen reduzieren, da solche nicht nachteilig wirken können. Man gibt zu der zu prüfenden Flüssigkeit eine konzentrierte Rhodankaliumlösung und so lange festes Thiosulfat, bis die rote Farbe des Eisenrhodanids ganz beseitigt ist, dann überschichtet man das Filtrat mit Ätheralkohol. 1 mg Kobaltnitrat ist so noch neben 1 g Eisenchlorid nachweisbar. *Tr.*

W. N. Hartley. Über zwei hydratische Kobaltoxyde, die grün und rötlichgelb gefärbt sind[3]). — Die grüne Verbindung bildet sich, wenn eine kalte Lösung von Kobaltchlorid mit einer äquivalenten Menge Baryumhydroxyd gefällt wird (nachdem beide Lösungen vorher gekocht waren) und man dann das die Lösung enthaltende Gefäß in ein Vakuum bringt. Die Verbindung entspricht der Formel $Co_3O_4 . 6 H_2O$. Die rötlichgelbe Verbindung resultiert, wenn die Fällung in derselben Weise, aber mit einem Überschuß von Baryumhydroxyd ausgeführt wird. Ihre Zusammen-

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 42; Ref. Chem. Centr. 70, I, 709. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 64—66; Ref. Chem. Centr. 70, I, 904. — [3]) Chem. News 80, 264.

setzung ist $Co_8O_9 . 11 H_2O$. Essigsäure macht aus dem grünen Hydrat das bekannte braune Co_3O_4 frei; ähnlich verhält sich Essigsäure dem rötlichgelben Hydrat gegenüber, mit dem sie ein schwarzes Oxyd liefert. Diese Hydrate, Co_2O_3, $Co(OH)_2 . 5 H_2O$ (grün) und $Co_2O_3 . 6 Co(OH)_2 . 5 H_2O$ (rötlichgelb) sind bestimmte Verbindungen, keine Gemische. *Tr.*

M. Wrewski. Die spezifische Wärme von Kobaltchlorürlösungen in Verbindung mit den Farbenerscheinungen [1]. — Ausgehend von der Tatsache, daß die Größe der spezifischen Wärme der Lösungen von Elektrolyten mit dem Verdünnungsgrade immer mehr von der Summe der spezifischen Wärmen der Bestandteile abweicht, so daß in verdünnten Lösungen die beobachtete spezifische Wärme selbst niedriger wird, als die des Lösungsmittels, sucht Verfasser durch genaue Messungen an Kobaltchlorürlösungen den Grund dieser auffallenden Erscheinungen zu ermitteln. Bekanntlich zeigen Kobaltchlorürlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen Farbenumschläge, die auch bei den festen Hydraten beobachtet werden. Untersuchungen über die Löslichkeit von $CoCl_2$ [2] und die Dampfspannungen der Lösungen [3] in Abhängigkeit von der Temperatur ergaben zwei analoge Kurven, deren Knickpunkte genau den Temperaturen entsprechen, bei welchen auch die Farbenumschläge erfolgen. Da genaue kalorimetrische Messungen bei so hohen Temperaturen wie 40° und darüber, bei denen der Farbenumschlag erst eintritt, große technische Schwierigkeiten bereiten, wurden alkoholische Lösungen von verschiedenem Prozentgehalt an Alkohol angewandt, weil der Alkohol durch Wasserentziehung die gleichen Erscheinungen hervorruft. Die Messungen werden nach der Methode von D. P. Kanowalow [4] ausgeführt und die Resultate derselben in Tabellen zusammengefaßt. Die nötige Korrektion für Wärmestrahlung ist nach der Formel von Regnault-Pfaundler berechnet. Es ergab sich in Bestätigung der Berthelotschen Hypothese, daß Verdünnung, Temperaturerniedrigung und Ersatz von Alkohol durch Wasser, die alle drei die Farbenänderung in gleicher Richtung bewirken, die spezifische Wärme herabdrücken, d. h. die Erniedrigung derselben ist bedingt durch die Vergrößerung der aktiven Masse des Wassers. *Lj.*

Robert Funk. Löslichkeit von Kobaltonitrat siehe diesen JB., S. 236. *Bdl.*

---

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 164—171. — [2] Etard, JB. f. 1891, S. 528. — [3] Charpy, Daselbst, S. 529. — [4] JB. f. 1898, S. 61.

Mangan.

Carl Friedheim und Ernst Brühl. Über die Fällung des Mangans und Trennung von Kupfer, Zink, Nickel und Chrom durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd. Vergl. diesen JB., S. 318. *Bdl.*

F. W. Daw. Die Bestimmung von Mangan mittels Kaliumpermanganat [1]). — Da unter gewissen Umständen die Permanganatmethode unsichere Resultate geben kann, ist sie allgemein in Mißkredit gekommen. Bei Ferromangan und Spiegeleisen muß alle organische Substanz entfernt werden, ferner darf das Zinkoxyd nicht in zu großem Überschusse zugefügt werden und drittens muß die Permanganatlösung auf Mangan und nicht auf Eisen eingestellt sein, wenn man richtige Resultate erhalten will. Verfasser führt nun, um etwaige Fehler bei der Bestimmung zu verhüten, die Methode in folgender Weise aus. 0,5 g Substanz werden in 30 ccm HCl gelöst, das Eisen wird dann mit HNO_3 oxydiert und nach Zusatz von Schwefelsäure wird das Ganze eingedampft bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe. Die Sulfate löst man in Wasser, verdünnt auf etwa 500 ccm, neutralisiert mit Na_2CO_3, fällt durch ZnO das Eisen, sucht aber hierbei einen zu großen Überschuß von ZnO zu vermeiden, kocht die Flüssigkeit und titriert mit Permanganat bis zur Rotfärbung, ohne vorher den Niederschlag abzufiltrieren. Um in dem Ferromangan, das Verfasser zum Einstellen der Permanganatlösung benutzt, den Mangangehalt zu ermitteln, fällt er das Mangan mit Brom und Ammoniak und bringt es als Mn_3O_4 zur Wägung. *Tr.*

F. W. Daw. Die Bestimmung von Mangan mittels Kaliumpermanganat [2]). — Nach Brearley soll die Ungenauigkeit, die sich beim Einstellen der Permanganatlösung mit Eisen behufs Bestimmung des Mangans in Ferromangan ergibt, von dem Kohlenstoffgehalt des Eisens herrühren. Dies hat Verfasser schon in seiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand widerlegt, indem er zeigte, daß auch kohlenstofffreies, reines Eisenammonsulfat ähnliche niedrige Resultate wie Eisen liefert. Verfasser hatte nun bei der Bestimmung des Mangans in der zum Einstellen der Permanganatlösung dienenden Manganlösung den Niederschlag, der mit Bromwasser und Ammoniak gefällt war, durch Glühen in Mn_3O_4 übergeführt und dann gereinigt. Er zeigt nunmehr in dieser Arbeit, daß man durch einfaches Glühen im Platintiegel einen einheitlichen

[1]) Chem. News 79, 25. — [2]) Daselbst, S. 104—105.

Mangangehalt erzielt, während Erhitzen im Muffelofen keine genauen Werte liefert. Es kommt also vor allem auf die Art des Erhitzens an und zeigt Verfasser durch seine Versuche, daß es nicht unmöglich ist, Mn_3O_4 glatt durch richtiges Erhitzen zu erhalten. Unreinheiten, die im Glührückstande neben Mn_3O_4 enthalten sind, und deren Menge bei 0,5 g Substanz eines 80 proz. Ferromangans nach Ansicht des Verfassers bis 1 Proz. betragen kann, müssen entfernt werden. *Tr.*

R. Namias. Über die volumetrische Bestimmung von Mangan [1]). — Verfasser bedient sich bei der Manganbestimmung in Stahl und Gußeisen der volumetrischen Methode von Volhard. Er geht von besonders reinen Kristallen von Kaliumpermanganat hierbei aus, verwandelt dieses durch Kochen mit Salzsäure in Manganchlorür und führt letzteres mit Soda in Mangancarbonat über. Dasselbe wird dann in Mn_3O_4 verwandelt und der aktive Sauerstoff desselben mit einer titrierten Ferrosulfatlösung gemäß der Gleichung $O + 2FeO = Fe_2O_3$ ermittelt. Nach Verfasser soll das zu prüfende Metall in der Wärme in reiner Salzsäure gelöst und erst nach erfolgter Lösung Salpetersäure zugegeben werden, da sich sonst leicht organische, das Kaliumpermanganat reduzierende Verbindungen bilden können. *Tr.*

C. Reichard. Über die maßanalytische Bestimmung des Mangans in den mangansauren Salzen durch alkalische Lösungen von arseniger Säure [2]). — Die Bestimmung des Mangans in mangansauren und übermangansauren Salzen läßt sich in der Weise leicht bewerkstelligen, daß man die Mangansäure mittels einer alkalischen Lösung von arseniger Säure zersetzt und dann die überschüssige arsenige Säure mittels Jodlösung zurücktitriert. Der Prozeß erfolgt gemäß der Gleichung: $4KMnO_4 + 5As_2O_3 = 5As_2O_5 + 2K_2O + 4MnO$. Die Lösung der arsenigen Säure bereitet man, indem man 4,9502 g chemisch reine arsenige Säure unter Zuhilfenahme von etwa 10 g Ätznatron zu 1000 ccm löst. Die Beleganalysen, welche Verfasser mit Permanganat ausgeführt hat, zeigen gute Übereinstimmung. In diesem Falle wurde die Permanganatlösung mit Arsenigsäurelösung versetzt und erhitzt, bis die über dem $Mn(OH)_2$-Niederschlage befindliche Flüssigkeit vollkommen klar war. Man filtriert dann ab, wäscht heiß aus, neutralisiert das Filtrat mit Salzsäure und titriert dann nach Zusatz von $NaHCO_3$ und Stärkelösung mit Jodlösung bis zur Bläuung. *Tr.*

[1]) Annuario Soc. chim. Milano 1899, S. 54—56; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1224. — [2]) Chemikerzeit. 23, 801—802.

W. Herz. Über Gleichgewichtserscheinungen zwischen Manganohydroxyd und Ammoniumsalzen [1]). — Es wurden Lösungen von Ammonsalzen bei Luftabschluß mit Manganohydroxyd geschüttelt und es wurde das entbundene Ammoniak titriert. Wenn das Gleichgewicht bei der Fällung von Manganohydroxyd aus seinen Salzen durch Ammoniak nur davon herrührt, daß durch die Bildung der Ammonsalze die elektrolytische Dissoziation des Ammoniumhydroxydes so erniedrigt wird, daß es ebenso schwach als Base wird wie Manganohydroxyd, so muß zwischen den Ionen das Verhältnis konstant sein. $(Mn)^{1,5} : NH_4 = K$. In Wirklichkeit findet der Verfasser, daß das Verhältnis $Mn : NH_4$ konstant ist.
Bdl.

W. Herz. Über Gleichgewichtserscheinungen zwischen Mangansalzen und Ammoniak [2]). — Durch Bodländer ist Verfasser darauf aufmerksam gemacht worden, daß bei Berücksichtigung der Unvollständigkeit der Dissoziation der Manganosalze der Widerspruch gegen die Theorie wahrscheinlich wegfällt. Verfasser untersuchte die Grenze der Fällbarkeit von Manganohydroxyd aus verdünnten Mangansalzlösungen durch Ammoniak, wobei die Unsicherheit im Dissoziationsgrade eine geringere Rolle spielt. Hierbei ergab sich Konstanz des theoretischen Ausdruckes. Es konnte aus dem Werte die *Löslichkeit des Manganohydroxydes* berechnet werden; sie ergab sich zu $0{,}6 . 10^{-4}$, welcher Wert mit dem von Bodländer [3]) auf anderem Wege berechneten nahezu übereinstimmt.
Bdl.

C. Reichard. Über die quantitative Bestimmung der Mangansäure in Gegenwart von Mangansalzen bezw. die Analyse der beiden Manganverbindungen nebeneinander mittels arseniger Säure in alkalischer Lösung [4]). — Will man Mangansalze neben Salzen der Mangansäure bestimmen, so kann man mit einer kleinen Änderung das schon früher besprochene Arsenverfahren [5]) anwenden. Man setzt zu der Lösung, welche mangansaures oder auch übermangansaures Salz enthalten kann, soviel Natronlauge, daß das Mangansalz als Oxydul- bezw. Oxyduloxydhydrat abgeschieden wird, gibt dann titrierte Lösung von arseniger Säure hinzu und bestimmt die Mangansäure in der l. c. schon beschriebenen Weise. Sind die zu prüfenden Lösungen möglichst neutral und frei von Eisen- und Chromoxyd, so läßt sich auch ein anderes

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 21, 243—249. — [2]) Daselbst 22, 279—284. — [3]) JB. f. 1898, S. 195. — [4]) Chemikerzeit. 23, 867—868. — [5]) Dieser JB., S. 696.

Verfahren benutzen, das darin besteht, daß man Manganoxydulsalze bei 80° C durch $KMnO_4$ fällt. Man bestimmt zuerst die Gesamtmenge des vorhandenen $KMnO_4$, in einer zweiten Probe läßt man das Gemenge von $KMnO_4$ auf Mangansalz bei 80° einwirken oder man bestimmt bezw. den Rest des übrig gebliebenen $KMnO_4$ von neuem. Bei einem dritten Verfahren, mit dessen Untersuchung Verfasser noch beschäftigt ist, werden Mangansalze durch alkalische Lösungen von arseniger Säure als Arsenite gefällt und das gleichzeitig vorhandene $KMnO_4$ zersetzt. Man filtriert vom Oxydulhydrat und Manganarsenit ab und ermittelt im Filtrate die Menge der unzersetzten arsenigen Säure mit Jod. Den Filterrückstand löst man mit Schwefelsäure und bestimmt die als Manganarsenit vorhandene arsenige Säure mittels titrierter Permanganatlösung. *Tr.*

Franz Deißler. Über elektrolytische Darstellung von Permanganaten. Vergl. diesen JB., S. 436. *Bdl.*

Salzbergwerk Neu-Staßfurt. Darstellung von Permanganat aus Manganat mittels Elektrolyse. [D. R.-P. Nr. 101710][1]. — Die Elektroden befinden sich zweckmäßig in getrennten Zellen oder Abteilungen mit poröser Scheidewand, und zwar die Kathode in Wasser, die Anode in der Lösung des betreffenden mangansauren Salzes. Beim Einleiten des elektrischen Stromes scheidet sich alsdann an der Anode das übermangansaure Salz aus, während an der Kathode das Hydroxyd des betreffenden Metalls unter Wasserstoffentwickelung auftritt. Bei dieser Ausführungsform ist es unvermeidlich, daß häufig eine Unterbrechung der Arbeit durch Entleeren und Füllen der Zellen eintritt. Außerdem hat sie den Nachteil, daß das Metallhydroxyd in der Kathodenzelle als verdünnte Lösung gewonnen und die Permanganate in der Anodenzelle nur teilweise in fester Form abgeschieden werden. Die vorliegenden Verbesserungen bezwecken, den Oxydationsprozeß möglichst ohne Unterbrechung zu bewirken, das Alkalihydroxyd in konzentrierter Lösung und die Permanganate sämtlich in fester Form zu gewinnen. Diese Verbesserungen sind begründet in der Beobachtung, daß die Flüssigkeit in der Anodenzelle einen hohen Gehalt an Alkalihydroxyd annehmen kann, ohne daß der durch den elektrischen Strom bewirkte Oxydationsprozeß beeinträchtigt wird und in der Zuführung der Manganate in fester Form. Zur praktischen Ausführung bedient man sich einer konischen Zelle. Den Anodenraum füllt man mit einer Mutterlauge, welche bei

[1]) Patentbl. 20, 240.

der Reinigung oder Umkristallisation der erzeugten Permanganate gewonnen wird. Die Kathodenzellen bestehen aus langen, schmalen Kästen mit porösen Wänden, welche als Diaphragmen wirken. Die Manganate werden in mit Siebböden versehene Kasten eingefüllt und lösen sich in dem Maße, wie die Bildung der Permanganate in dem unteren, als Anodenraum dienenden Teil des Kastens vor sich geht. Das durch die Oxydation sich bildende Alkalihydroxyd hat das Bestreben, so lange durch das Diaphragma nach der Kathode zu wandern, bis ein Ausgleich des Alkalihydrates durch Diffusion von der Kathode nach der Anode stattfindet. Das dem Manganat beigemengte Alkalihydroxyd bleibt im Anodenraum und kann zusammen mit dem sich bildenden so lange angesammelt werden, bis die Anodenflüssigkeit stark alkalisch geworden ist. Zum Beispiel kann bei Darstellung von Kaliumpermanganat die Flüssigkeit bis 40 Proz. Kalihydrat aufnehmen. In dieser konzentrierten alkalischen Flüssigkeit sind die gebildeten Permanganate unlöslich und scheiden sich unterhalb der Kathodenzellen in dem trichterförmigen Anodenraum aus. *Op.*

R. F. Weinland u. O. Lauenstein. Über Fluormanganite[1]). Verfasser beschreiben die Einwirkung von HF auf Kaliummanganat und auf Kaliummanganit, das man aus dem Manganat durch Zersetzen mit Wasser erhält. Löst man Kaliummanganat in 40proz. HF, konzentriert die Lösung und läßt erkalten, so erhält man ein mit $KMnO_4$ verunreinigtes gelbes, mikrokristallinisches Pulver, in dem *Kaliumfluormanganit*, MnF_6K_2, vorliegt. Da dieses Salz auch noch SiO_2 enthielt, so wählten Verfasser zur Reindarstellung Kaliummanganit, das sie bereiteten, indem sie Manganat mit viel kaltem Wasser unter Einleiten von CO_2 behandelten. In KF-haltiger Flußsäure löst sich beim Erwärmen das Manganit auf und aus der bei mäßiger Wärme konzentrierten Lösung erhält man in geringer Menge das gelbe Salz frei von Silicium. Aus HF umkristallisiert, bildet es schöne goldgelbe, durchsichtige, sechsseitige Täfelchen. Beim Erhitzen verliert das Salz HF und wird grauschwarz, Wasser zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Sieden. Verfasser besprechen dann das Verhalten gegen verschiedene Säuren. *Rubidiumfluormanganit*, MnF_6Rb_2, erhält man, wenn Mangansuperoxydhydrat in mit Rubidiumfluorid versetzter Flußsäure gelöst wird. Kleine, gelbe, sechsseitige Täfelchen. Auch ein Ammoniumsalz scheint zu existieren, konnte jedoch nicht kaliumfrei erhalten werden. *Tr.*

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 40—45.

H. M. Dawson und P. Williams. Über die oberhalb 0° beständigen Hydrate von Manganchlorid [1]). — Während das gewöhnliche Manganchlorid aus dem Hydrat $MnCl_2.4H_2O$ besteht, sind auch in der Literatur noch andere Hydrate von verschiedenen Autoren beschrieben worden. Auch unterscheidet Marignac von dem Hydrate ($MnCl_2, 4H_2O$) zwei Formen, die er als (α-) und (β-)Form unterscheidet. Brandes zeigt nun an Löslichkeitsbestimmungen des gewöhnlichen Chlorids, daß bei etwa 60° eine auffallende Änderung erfolgt. Verfasser haben versucht festzustellen, ob dieser Wechsel durch die Bildung eines anderen Hydrats bedingt sein könnte und haben zu diesem Zwecke mit dem Dilatometer Versuche gemacht. Dilatometrisch ergab sich für den Umwandlungspunkt des Tetrahydrates in ein Dihydrat $MnCl_2 .2H_2O$ die Temperatur 57,9°, tensimetrisch wurde 57,85 ermittelt. Die Löslichkeit wurde für das Tetra- und Dihydrat bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und ergab sich auch hier als Übergangstemperatur 57,85. Zu derselben Zahl führt auch ein Vergleich der Dampfspannung einer gesättigten Lösung, die bei 57,8 mit derjenigen des Tetrahydrates identisch ist. Bereiten kann man am besten das Dihydrat, wenn man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte alkoholische Lösung von Manganchlorid mit HCl-Gas behandelt. Es bildet Nadeln, die tiefer rot gefärbt sind, als die Kristalle des Tetrahydrates. Weitere Versuche lehrten, daß das Dihydrat, $MnCl_2.2H_2O$, bei 198° sein Wasser verliert, und zwar geschah diese Bestimmung in einem Dilatometer unter einem Druck von 8 Atm. Den Übergang des gewöhnlichen oder (α-)Tetrahydrates, $MnCl_2.4H_2O$, in die β-Form erreichten Verfasser, als sie eine bei 50° gesättigte Lösung auf 5° abkühlten und einen Kristall von $FeCl_2.4H_2O$ zufügten. Diese β-Modifikation ist indessen sehr unbeständig und viel mehr wasserlöslich als die α-Form. *Tr.*

Rich. Jos. Meyer und Hans Best. Über Mangantrichlorid und Mangantetrachlorid [2]). — Verfasser suchen die Frage nach der Existenz von $MnCl_4$ zu entscheiden. Zunächst haben sie die Versuche von Nicklès wiederholt und die ätherisch-salzsaure Lösung von Manganoxyd bezw. MnO_2 in ihrem Verhalten gegen Pyridin und Chinolin geprüft. Es ergab sich hierbei, daß, wenn man Mn_2O_3, Mn_3O_4 oder MnO_2 mit wasserfreiem HCl gesättigten Äther oder Alkohol behandelt, man eine tiefgrüne Manganchlorid-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 59—68. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 169—191.

lösung erhält. Durch die geringsten Spuren Wasser wird die ätherische oder alkoholische Lösung sofort unter Abscheidung von Manganoxydhydrat zersetzt. Ein *Mangantrichloridpyridinchlorhydrat*, $MnCl_3 . 2 C_5H_5N . HCl$, entsteht, wenn eine konzentrierte alkoholische Lösung von Pyridinchlorhydrat zu der filtrierten grünen Manganchloridlösung gefügt und durch Abkühlen und wasserfreien Äther die Verbindung abgeschieden wird. Das Doppelsalz bildet einen schwarzgrünen Niederschlag. Glänzende, schwarzgrüne Kristalle erhält man, wenn man die Mangantrichloridlösung durch Reduktion von $KMnO_4$ mit alkoholischer Salzsäure bereitet. *Mangantrichloridchinolinchlorhydrat*, $MnCl_3 . 2 C_9H_7N . HCl$. Calciumpermanganat, mit Eisessig reduziert, liefert eine braune Lösung. Leitet man in diese Salzsäure ein und fügt dann in Eisessig gelöstes Chlorhydrat hinzu, so erhält man das genannte Chinolinsalz, das dem Pyridinsalz gleicht, nur unbeständiger ist. *Mangandibromidpyridinbromhydrat*, $MnBr_2 . 2 C_5H_5N . HBr$, bildet sich in Form weißer Nadeln, wenn man eine alkoholische Pyridinbromhydratlösung zu einer Lösung von Mangansuperoxydhydrat in ätherischer HBr fügt. Nicklès glaubte, daß eine Lösung von MnO_2 in ätherischer HBr Mangantetrabromid enthielte. Fügt man Pyridin zu einer wässerigen Lösung von $MnBr_2$, so erhält man weiße Kristalle von *Mangandibromidpyridin*, $MnBr_2 . 2 C_5H_5N$. Läßt man Permanganat (5 g) und Eisessig (300 ccm) in der Wärme aufeinander reagieren, so erhält man eine braune Lösung, die beim raschen Abkühlen olivgrüne bis schwarze homogene Kristalle von *Mangandioxydmanganiacetat*, $3 MnO_2 . Mn_2(C_2H_3O_2)_6 + 2 C_2H_4O_2$, absetzt, die durch Wasser sofort zersetzt werden. *Mangantrichloridchlorkalium*, $MnCl_3 . 2 KCl$. Reduziert man $KMnO_4$ mit Eisessig, der Kaliumacetat gelöst enthält und leitet HCl-Gas ein, so erhält man die von Neumann auf anderem Wege dargestellte Verbindung $MnCl_3 . 2 KCl$. *Mangantetrachloridtrichloridchlorkalium*, $MnCl_4 . MnCl_3 . 5 KCl$, entsteht, wenn man bei der beschriebenen Methode das Einleiten der HCl nach kurzer Zeit unterbricht. Brauner, kristallinischer Niederschlag. *Mangantetrachloridchlorkalium*, $MnCl_4 . 2 KCl$. Wird wie die vorher genannten Doppelsalze, jedoch unter Weglassung von Kaliumacetat und Sättigen mit HCl bereitet. Schwarzer, kristallinischer Niederschlag. Ammoniumpermanganat verhält sich dem Eisessig gegenüber dem $KMnO_4$ analog, gibt aber dann mit HCl keinen einheitlichen Körper. *Mangantrichloridchlorcäsium*, $MnCl_3 . 2 CsCl$, wurde aus Cäsiumpermanganat, Eisessig und HCl hergestellt. Brauner, kristallinischer Niederschlag. Als *Thallium-*

permanganat, $TlMnO_4$ (schwarze Prismen), analog mit Eisessig und HCl behandelt wurde, entstand Thalliumchlorür. In quantitativer Ausbeute läßt sich das von Franke schon beschriebene *Manganisulfatkaliumsulfat*, $Mn_2(SO_4)_3K_2SO_4$, nach der Eisessigmethode bereiten. Ein Versuch, diese beim Mangan angewendeten Methoden auch auf höhere Oxyde anderer Metalle (Fe, Co, Ni, Pb) zu übertragen, gab positive Resultate nur beim Blei. Löst man Bleisuperoxyd in alkoholischer Salzsäure, so enthält die Lösung Bleitetrachlorid und kann dieselbe zur Bildung von Doppelsalzen mit organischen Basen dienen. Mit Pyridin, Di- und Triäthylaminchlorhydrat, Tetramethylammonchlorid, Monomethylamin entstehen sehr schön kristallisierende Doppelsalze. Analysiert wurde nur das *Bleitetrachloriddiäthylaminchlorhydrat*, $PbCl_4[(C_2H_5)_2NH.HCl]_2$, welches sehr beständig ist. Alkoholische HBr reduziert Bleisuperoxyd zu Bleidibromid. *Tr.*

A. Berg. Doppeljodate von Mangandioxyd [1]. — Kocht man eine genügend konzentrierte Jodsäurelösung mit hydratischem Mangandioxyd, das man aus Permanganat und Manganosalz bereitet, so enthält die dunkelbraune Lösung ein sehr wenig beständiges Jodat, das durch Wasser zersetzt wird und nur bei Anwesenheit von überschüssiger Jodsäure existenzfähig ist. Läßt man Jodsäure auf Dioxyd in Gegenwart verschiedener Metalljodate einwirken, so entstehen viel beständigere Doppelsalze, die durch Wasser kaum angegriffen werden. Das *Kaliumdoppelsalz*, $(JO_3)_4Mn, 2JO_3K$, bildet ein braunviolettes Pulver von würfelähnlichen Kristallen, das *Ammoniumsalz*, $(JO_3)_4Mn, 2JO_3NH_4$, ein ziegelrotes Kristallpulver, das *Baryumsalz*, $(JO_3)_4Mn.(JO_3)_2Ba$, gelbbraune Kristalle, und das *Manganosalz*, $(JO_3)_6Mn_2$ oder $(JO_3)_4Mn, (JO_3)_2Mn$ ein braunes bis graulila gefärbtes Kristallpulver. *Tr.*

A. Piccini. Über den Mangancäsiumalaun [2]. — Da Howe und O'Neal [3] an der elektrolytischen Darstellung eines Mangancäsiumalauns zu zweifeln scheinen, beschreibt Verfasser dessen Bereitungsweise. 1 g völlig reines $MnSO_4.7H_2O$ und 1 g ganz reines Cäsiumsulfat in 15 ccm H_2SO_4 (1 Vol. Säure auf $3H_2O$) gelöst, werden in einem Platintiegel, in dem sich ein mit Pergamentpapier verschlossener Platintubus befindet, mit etwa 50 Milli-Amp. elektrolysiert. Ein in dem Platintubus, der mit verdünnter H_2SO_4 gefüllt ist, eingetauchtes Platinblech wird mit dem negativen, der Platintiegel aber mit dem positiven Pol ver-

---

[1] Compt. rend. 128, 673—676. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 20, 12—15. — [3] Amer. Chem. Soc. J. 20, 764; JB. f. 1898, S. 409.

bunden. Man gewinnt so ein rotes, kristallinisches Pulver, das nach dem Abpressen sofort rein ist. Meßbare Kristalle erhält man, wenn die Elektrolyse bei 10 bis 15° ausgeführt wird. Besser ist es noch, man elektrolysiert erst die Mangansulfatlösung, fügt nach erfolgter Oxydation Cäsiumsulfatlösung [1 g in 5 ccm H_2SO_4 (1:3)] hinzu und läßt an einem kühlen Orte kristallisieren. Von dem Alaun, dessen Kristallmessungen angeführt sind, wurde eine Analyse ausgeführt, die zu der Formel $Mn_2(SO_4)_3 + Cs_2SO_4 + 24H_2O$ führte. Der Alaun gehört dem regulären System an, durch Wasser und verdünnte Säuren wird er zersetzt, bei 40° schmilzt er in seinem Kristallwasser. *Tr.*

Robert Funk. Löslichkeit von Manganonitrat siehe diesen JB., S. 236. *Bdl.*

Georges Viard. Zersetzung des Monomanganophosphates durch Wasser von 0 und 100°[1]. — Nach Erlenmeyer und Heinrich bildet kaltes Wasser mit genanntem Salze eine kristallinische Fällung von Dimanganophosphat, $(PO_4)_2Mn_2H_2 + 6H_2O$, und heißes Wasser das kristallinische $(PO_4)_2Mn_2H_2 + (PO_4)_2Mn_3 + 4H_2O$, welches als Ditrimanganophosphat bezeichnet wird. Verfasser hat diese Reaktionen von neuem untersucht, indem er die Zersetzung bei 0° und 100° quantitativ ermittelte. Bei 0° nimmt die Zersetzung zu im Verhältnis zum Salze, doch kann sich das einbasische Salz auch ohne merkbare Zersetzung lösen bei 1 g Salz auf 100 g Wasser. Überschreitet die Menge des Salzes nicht 20 g Salz auf 100 g Wasser, so ist bei 100° die Zersetzung analog derjenigen der Phosphate von Baryum und Calcium. Nimmt die Menge des Salzes zu über 20 hinaus, so tritt ein entgegengesetzes Verhalten ein, die Zersetzung wird geringer in dem Maße, wie die Menge des Salzes zunimmt. Verfasser hat den Zersetzungsvorgang graphisch dargestellt. Das unlösliche Produkt, das bei der Einwirkung von Wasser bei 100° entsteht, ist nach der Analyse immer Ditrimanganophosphat. *Tr.*

Chrom.

The Elektro-Metallurgical Company Lim. Verfahren zur Gewinnung von Chrom durch Elektrolyse von Chromsulfat enthaltenden Salzen. [D. R.-P. Nr. 105 847][2]. — Das Verfahren beruht im wesentlichen auf der Verwendung von Salzen, welche Chromsulfat enthalten, wobei die Elektrolyse mit oder ohne poröse

[1] Bull. soc. chim. [3] 21, 807—811; Compt. rend. 129, 412—414. —
[2] Patentbl. 20, 990.

Scheidewände erfolgt. Die Chromsulfat enthaltenden Salze sind die einzigen, welche die Anwendung von Bleianoden ermöglichen, unter der Bedingung allerdings, daß die verwendeten Flüssigkeiten nicht zuviel Schwefelsäure enthalten. — Die Anodenflüssigkeit enthält Schwefelsäure, Chromsäure und schwefelsaures Natron. Die Chromsäure wird durch schweflige Säure in Chromsulfat übergeführt. Hiernach wird der Flüssigkeit soviel zweifach chromsaures Natron zugesetzt, daß sie noch ein Äquivalent CrO_3 für je ein Äquivalent freier Schwefelsäure enthält. Diese Flüssigkeit läßt man in ein bleiernes Gefäß abfließen, welche stets einen Überschuß von geschmolzenem und auf der Temperatur von 130° erhaltenen Schwefel enthält. Die Chromsäure oxydiert den Schwefel und es bildet sich, da freie Schwefelsäure zugegen ist, Chromsulfat. Dieses Sulfat und das schon vorher auf Kosten des zweifach chromsauren Natrons gebildete schwefelsaure Natron ergibt eine Lösung von Chromalaun, mit welcher der Elektrolysierapparat im Verhältnis zu dem niedergeschlagenen Metall gespeist wird. — Die Flüssigkeit in der Kathodenabteilung wird immer ärmer an Chromsulfat, entsprechend dem niedergeschlagenen Metall, während der Gehalt an Alkalisulfat fast konstant bleibt. Infolgedessen wird durch die Speisung mit Chromalaun die Menge des schwefelsauren Natrons eine solche, daß der Gang des Prozesses unmöglich wird. Zur Entfernung dieses Überschusses an schwefelsaurem Natron läßt man die Flüssigkeit kontinuierlich durch den Apparat fließen, worauf sie in einem Troge abgekühlt wird. Die Temperaturerniedrigung bewirkt das Kristallisieren einer gewissen Menge des schwefelsauren Natrons und die so teilweise regenerierte Flüssigkeit geht wieder in den Apparat, nachdem sie an Chromalaun zweckmäßig angereichert worden ist. Wird der Elektrolysierapparat mit Chromsulfat statt mit Chromalaun gespeist, so wird die Anodenflüssigkeit gleichfalls mit schwefliger Säure behandelt, um die Chromsäure in Chromsulfat überzuführen. Die Flüssigkeit wird dann zwecks Verwendung zur Speisung der Kathodenabteilung konzentriert und in erhitztem Zustande mit Chromhydroxyd gesättigt. *Op.*

The Elektro-Metallurgical Company Lim. Verfahren zur Überwachung elektrolytischer Metallfällungen (Chrom). [D. R.-P. Nr. 104793][1]). — Der Umstand, daß bei der *Elektrolyse von Chromsalzen* bei konstanter Stromstärke die Abänderung der Zusammensetzung des Elektrolyten eine Änderung der Natur des Nieder-

[1]) Patentbl. 20, 778.

schlages zur Folge hat, derart, daß je nach der Größe der Kathode bei einem Überschusse an Säure eine Auflösung von Metall, bei Mangel an Säure ein vermehrter Niederschlag auf der Kathode erfolgt, wird zur Überwachung von Metallfällungen aus Chromsäurelösungen in der Weise nutzbar gemacht, daß in das elektrolytische Bad mit der Kathode parallel geschaltet eine Probestange eingehängt wird. Die Abmessungen derselben sind so gewählt, daß für die gegebene Stromstärke und bei normalem Säuregehalt die Probestange nur mit einem schwachen, sich nicht verstärkenden Metallüberzuge versehen wird, während ein Säureüberschuß im Bade ein Verschwinden, ein Mangel an Säure aber eine Verstärkung des Metallniederschlages der Probestange nach sich zieht. Wird diese an einer genügend empfindlichen Wage aufgehängt, deren einer Arm bei seiner Bewegung eine elektrische Glocke zum Ertönen bringt, so wird jede unregelmäßige Zusammensetzung des Bades selbsttätig angezeigt. *Op.*

E. Döhler. Beitrag zur Chrombestimmung im Eisen und Stahl[1]). — Verfasser zeigt, daß, wenn man die verdünnte salzsaure Lösung des chromhaltigen Materials mit aufgeschlemmtem, kohlensaurem Baryt bei Luftabschluß stehen läßt, nicht alles Chrom in dem Niederschlage enthalten ist. Er schlägt daher vor, zur Chrombestimmung im Eisen und Stahl 2,5 bis 5 g in Salzsäure zu lösen; man verdünnt dann die Lösung genügend mit kaltem Wasser, setzt nach und nach mit Wasser fein angeschlemmten kohlensauren Baryt hinzu, bis ein Überschuß vorhanden ist, filtriert nach 12stündigem Stehen im geschlossenen Gefäße und läßt das Filtrat nach abermaligem Zusatz von kohlensaurem Baryt wieder 12 Stunden stehen, bevor man filtriert. Beide Niederschläge samt Filterasche glüht man dann mit Natriumkaliumcarbonat und Salpeter, zieht das chromsaure Alkali mit heißem Wasser aus, filtriert, entfernt die Kieselsäure in bekannter Weise und trennt schließlich das Chrom vom Aluminium. Das Schmelzen muß im Porzellantiegel erfolgen. *Tr.*

R. W. Mahon. Die Bestimmung von Chrom in Stahl[2]). — Verfasser hat die von Mc Kenna herrührende Methode in folgender Weise modifiziert. Er löst 3 g der Probe in 50 ccm konzentrierter Salzsäure in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase, dampft nahezu ein, fügt 50 ccm konzentrierte Salpetersäure hinzu, kocht wenige Minuten, nachdem die heftige Entwickelung von

[1]) Chemikerzeit. 23, 868. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1057—1060.

nitrosen Dämpfen vorüber ist, setzt dann, nachdem das Ganze etwas erkaltet ist, 4 g chlorsaures Kalium hinzu und erhitzt schließlich, bis das Flüssigkeitsvolumen bis auf 25 bis 30 ccm reduziert ist. Man verdünnt hierauf auf 300 ccm und filtriert nach Zugabe von 15 ccm Ammoniak (0,90). Das auf 450 ccm verdünnte Filtrat samt Waschwasser titriert man alsdann mit Ferroammonsulfat und Kaliumpermanganat. Die letztgenannten Normallösungen stellt man am besten mit Kaliumdichromat ein. Die Chromsäurelösung (bei obiger Methode wird das Chrom zu Chromsäure oxydiert) muß kalt und verdünnt sein, wenn sie in Berührung mit dem Filterpapier keine Veränderung erfahren soll, auch darf nicht zu viel freie Salpetersäure zugegen sein. In einem Anhange wird noch eine Bemerkung über die gewichtsanalytische *Bestimmung des Mangans im Stahl* gemacht. Der auf dem Filter gesammelte Manganniederschlag wird in Salzsäure gelöst, in bekannter Weise die Spur Eisen als basisches Acetat gefällt und das Mangan im Filtrat als Manganoxydulammoniumphosphat bestimmt. *Tr.*

George Tate. Methode zur Bestimmung von Silicium in Ferrochrom und von Kieselsäure in Chromerzen[1]. — 1 bis 2 g Ferrochrom oder Erz werden im Nickeltiegel mit der fünffachen Menge Natriumsuperoxyd geschmolzen. Der wässerige Auszug der Schmelze, welche Chromat und Silikat neben den suspendierten Oxyden des Eisens und Nickels enthält, wird mit einer zur Neutralisation nicht ausreichenden Menge von Salzsäure versetzt und in der Nickelschale zur Trockne verdampft. Nachdem man den Rückstand von den Wänden der Schale entfernt, übergießt man ihn mit 40 ccm starker reiner Schwefelsäure und erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach dem Abkühlen setzt man vorsichtig Wasser hinzu, spült dann in eine Porzellanschale über, füllt auf $^1/_4$ Liter auf und erhitzt 15 bis 30 Minuten oder bis die Sulfate völlig gelöst sind. Die Kieselsäure wird nunmehr abfiltriert, gewaschen, geglüht und gewogen. Die so erhaltene Kieselsäure muß weiß sein, sollte sie einige Milligramm Metalloxyde enthalten, so findet man die wirkliche Menge SiO_2 durch Behandeln mit Flußsäure. 90 bis 95 Proz. des Chroms lassen sich auf diese Weise durch die Schwefelsäure verflüchtigen. *Tr.*

Hittorf. Über das Verhalten des Chroms[2]. — Verfasser berichtet anschließend an seine früheren Untersuchungen über

[1]) Chem. News 80, 235. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 6—10; vergl. JB. f. 1898, S. 718.

weitere Versuche, aus denen hervorgeht, daß die verschiedenen Zustände des Chroms, nicht wie von anderer Seite behauptet wurde, auf die Gegenwart dünner Oxydschichten zurückzuführen seien. Nach dem Verfahren von Goldschmidt hergestelltes Chrom wird von verdünnten Lösungen der starken Säuren, HCl, HBr, HJ, H_2SO_4, $C_2O_4H_2$, bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, wohl aber und sehr heftig, wenn dieselbe erhöht wird. Das Chrom ist dabei in den aktivsten Zustand übergegangen. Kombiniert man diese Lösung mit einer solchen von Silbernitrat oder Chromsäure mit Platin, so erhält man kräftige, galvanische Elemente, im letzteren Falle mit einer elektromotorischen Kraft von 1,8 Volt. Dieser aktive Zustand bleibt erhalten beim Erkalten der Lösung, sowie auch, wenn man das Chrom nach dem Abspülen in kalte Lösung von gleicher Stärke bringt. Das aktivierte Chrom wird sofort inaktiv, wenn es zur Anode gemacht wird; es bildet sich dann an seiner Oberfläche Chromsäure und in der genannten Kombination erhält man nur eine elektromotorische Kraft von 0,3 Volt. Durch hinreichendes Erwärmen der verdünnten Säure kann man das Chrom wieder aktiv machen. Dasselbe erreicht man auch, indem man die Stromrichtung umkehrt, also das inaktive Chrom zur Kathode in der Säure macht. Ähnlich wie ClH verhalten sich auch BrH, FH und SO_4H_2. Jodwasserstoff in nicht zu verdünntem Zustande greift Chrom beim Erhitzen an unter Bildung von CrJ_2 und Wasserstoff. Das aktiv gewordene Chrom behält diesen Zustand beim Erkalten. Wird dasselbe nun zur Anode gemacht, so wird Jod abgeschieden, da das jetzt inaktive Chrom das Jod nicht mehr zu binden vermag. Auch hier läßt sich durch Umkehrung der Stromrichtung das Chrom wieder aktivieren. Der aktive und der inaktive Zustand des Chroms bilden zwei Grenzzustände, zwischen denen unendlich viele mittlere liegen. Der aktive Zustand des Chroms in den genannten Säuren dauert bei gewöhnlicher Temperatur sehr lange. Wird das Chrom aber herausgenommen und in die Luft, in Wasser oder andere Flüssigkeiten gebracht, so ändert es sich rasch und bleibt auf einem der mittleren Zustände. Um den elektromotorischen Zustand eines gegebenen Chromstückes festzustellen, erzeugt man damit einen möglichst schwachen Strom. Man benutzt dazu zweckmäßig ein empfindliches Skalengalvanometer mit sehr langem Draht und schaltet einen Widerstand von 10^7 S.-E. ein, erzeugt durch einen Bleistiftstrich auf einem Ebonitstreifen. Hier bleibt die Ablenkung der Kombination konstant und man erhält beim Vergleiche mit derjenigen, welche ein Normalelement (Cadmiumelement) zeigt,

sogleich die elektromotorische Kraft in Volt. Je höher die Temperatur der Flüssigkeit war, welche das Chrom aktiv gemacht, desto beständiger ist die elektromotorische Kraft bei gewöhnlicher Temperatur. Der inaktive Grenzzustand des Chroms ist stabiler als der aktive. Bei Stücken, welche zwei Wochen lang an der Luft lagen, veränderte er sich nicht. Die Bildung der Chromsäure, welche für diesen Zustand charakteristisch ist, kann nie von selbst erfolgen. Chrom behält daher seine Oberfläche rein und metallglänzend. Bei monatelangem Liegenlassen von feingepulvertem Chrom im Laboratorium konnte keine Gewichtszunahme konstatiert werden. Durch Erhitzen des Chroms an der Luft bis zur Rotglut erhält man eine Oxydschicht. Derartiges Chrom erweist sich als mehr oder weniger aktiv. Hierbei ist das zwischen dem Oxyd befindliche Metall und nicht das Oxyd elektromotorisch tätig, bildet aber nicht die niedrigste Verbindungsstufe, sondern die mittlere; die Lösung enthält also Chromchlorid. *Dz.*

W. Hittorf. Über das elektromotorische Verhalten des Chroms. [2. Mitteilung][1]. — Die hier beschriebenen Beobachtungen sind zum Teil schon früher [s. vorstehendes Referat[2]] mitgeteilt worden. Die Ansicht, daß die Inaktivität des Chroms durch eine Oxydschicht bewirkt wird, wird durch Versuche widerlegt. Das in Auflösung unter Wasserstoffentwickelung begriffene Chrom wird sofort inaktiv, wenn es zur Anode gemacht wird. Es geschieht dies nicht nur in einer Lösung von Salzsäure, in welcher Chromsäure entsteht, sondern auch in Lösung von Jodwasserstoff, wo Jod an der Anode frei wird, welches Wasser nicht unter Sauerstoffabgabe zersetzt, also nicht oxydbildend wirken kann. Auch in Lösungen von Neutralsalzen, wie Magnesiumchlorid, wird Chrom inaktiv, ohne dabei in Lösung zu gehen. Je konzentrierter die Säure (bei Anwendung von Salzsäure), um so schwächere Ströme braucht man, um das Chrom aktiv zu machen; als Anode braucht das Chrom hingegen in konzentrierterer Säure größere Stromstärken, um inaktiv zu werden, als in verdünnterer Säure. Chrom wird auch inaktiv durch Berührung mit Oxydationsmitteln, wie Chlor, Brom, konzentrierte Salpetersäure, Chromsäure, Chlorsäure. Durch Jod wird die Aktivität nur in geringerem Maße erniedrigt; die elektromotorische Kraft sinkt in Jod von 1,68 nur auf 0,96 Volt, in konzentrierter Salpetersäure auf 0,23 Volt. Je niedriger die Temperatur ist, um so länger hält der inaktive Zustand an.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 481—507. — [2]) Vergl. auch JB. f. 1898, S. 718.

Ähnlich wie in Chlor- und Bromwasser verhält sich Chrom in Stickstoffwasserstoffsäure; es wird inaktiv unter Bildung von Chromsäure und Auftreten von vereinzelten Stickstoffblasen. In Ameisensäure entwickelt aktiv gewordenes Chrom auch nach der Stromunterbrechung noch langsam Wasserstoff. In geschmolzenem Zinkchlorid oder Kalium- + Natriumchlorid wird Chrom aktiv und bleibt in diesem Zustande länger als nach dem Erhitzen mit starken Säuren. Die der Kombination Cr | HCl | H_2CrO_4 | Pt mitgeteilte elektromotorische Kraft nimmt auch bei starker Stromentnahme nur langsam ab; es entsteht hierbei Chromchlorür. Durch Erhitzen im Sauerstoffgebläse wird ein mit einer Oxydschicht bedecktes Chrom nicht inaktiv, sondern erteilt der Kombination Cr | ClK | NO_3Na | NO_3Ag | Ag eine sich wenig schwächende elektromotorische Kraft. Hierbei bildet sich aber nicht Chromchlorür, sondern *Chromchlorid*, $CrCl_3$. Durch starkes Erhitzen eines mit Platinfolie umwickelten Stückes Chrom in einer Porzellanröhre und Ablöschen mit Wasser wurde Chrom von sehr beständigem, aktivem Zustande erhalten. Dasselbe löst sich auch unter Bildung von $CrCl_3$. Verfasser macht zum Schlusse darauf aufmerksam, daß schon Berzelius [1]) für Chrom zwei allotropische Modifikationen annahm. Wöhler [2]), der metallisches Chrom durch Reduktion des Chromchlorids mittels Zink darstellte, machte schon die Beobachtung, daß verdünnte Schwefelsäure ohne Wirkung auf Chrom ist, nach geringem Erwärmen aber plötzlich sehr heftige Einwirkung erfolgt und auch das ausgewaschene Metall dann von der verdünntesten Schwefelsäure leicht angegriffen wurde. *Dz.*

Karl Friedheim und Ernst Brühl. Über die Trennung des Chroms von Mangan, Eisen und Aluminium durch Wasserstoffsuperoxyd vergl. diesen JB., S. 319. *Bdl.*

G. Chesneau. Wirkung des Stickstoffoxyds auf die Salze des Chromoxyduls [3]). — Die Chromoxydulsalzlösung wurde durch Reduktion der sauren oder neutralen Chromoxydsalzlösung mittels Zink hergestellt und mit schwerem Steinöl überschichtet, um die Einwirkung des Luftsauerstoffs sicher zu vermeiden. Beim Einleiten von trockenem NO in eine Chromchlorürlösung wurde auf 3 Mol. $CrCl_2$ 1 Mol. NO absorbiert, entsprechend der Formel $(CrCl_2)_3 . NO$, wobei die blaue Farbe der Chlorürlösung in eine

---

[1]) Pogg. Ann. 61, 1. — [2]) Ann. Chem. u. Pharm. 111, 230. — [3]) Compt. rend. 129, 100—103.

dunkelrote, an Portwein erinnernde übergeht. Die rote Farbe ist um so intensiver, je schneller die Sättigung vor sich geht; dieselbe ist aber im Gegensatz zu der braunen Farbe der stickstoffoxydhaltigen Eisensalze nicht beständig, sondern schlägt bei gewöhnlicher Temperatur in ein bis zwei Stunden, in der Siedehitze sofort in Grünlichbraun über. Während aber die Eisenoxydulsalzlösung das aufgenommene NO in der Siedehitze oder im Vakuum vollständig abgibt, erfolgt unter gleichen Umständen bei den Chromoxydulsalzen gar keine Entbindung von Stickoxyd. In der Lösung befindet sich daher tatsächlich eine Verbindung; dieselbe absorbiert auch nicht mehr Sauerstoff. Wird das Einleiten von Stickstoffoxyd rasch vorgenommen unter fortwährendem Rühren der Flüssigkeit, so steigt die Absorption etwas, jedoch nur auf 1,2 bis 1,3 Mol. NO auf 3 Mol. $CrCl_2$. Bei langsam erfolgender Absorption fällt dieselbe auf 0,87 Mol. auf 3 Mol. $CrCl_2$. Eine schnell in der Kälte gesättigte, neutrale Lösung reduziert siedende Fehlingsche Lösung und entwickelt mit Ätzalkalien kein Ammoniak, während sich eine sehr langsam in der Kälte oder rasch in der Hitze gesättigte Lösung entgegengesetzt verhält. Kalt gesättigte, saure Lösungen geben beide Reaktionen. Diese Tatsachen, sowie die große Empfindlichkeit der Lösungen erklärt sich durch die beiden folgenden Reaktionen: $2\,[(CrCl_2)_3 . NO] + 3\,H_2O = 3\,Cr_2Cl_4O + 2\,NH_3O$; $2\,CrCl_2 + 2\,[(CrCl_2)_3 . NO] + 3\,H_2O = 4\,Cr_2Cl_4O + 2\,NH_3$. Im ersten Falle hat sich der Stickstoff des Stickstoffoxyds in Hydroxylamin, im zweiten in Ammoniak umgewandelt, wobei gleichzeitig der Sauerstoff an das Chromchlorür gebunden wird. *Dz.*

G. Baugé. Über ein neues Chromoxydhydrat[1]. — Darüber ist bereits berichtet worden[2]. *Dz.*

F. Regelsberger. Über Regeneration von Chromsäure aus chromoxydhaltigen Materialien[3]. — Einleitend bespricht der Verfasser die von verschiedener Seite gemachten Vorschläge zur Regeneration von Chromsäure aus chromoxydhaltigen Abfällen. Infolge der hauptsächlichen Verwendung der Chromsäure als Natriumbichromat kommen die meisten chromoxydhaltigen Abfälle in schwefelsaurer Lösung als „Natriumchromalaun“ vor. Verfasser hat seine Untersuchungen vor der Auslegung des D. R.-P. Nr. 103860 der Höchster Farbwerke durchgeführt. Im

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 44—47. — [2]) Compt. rend. **127**, 551—553; JB. f. 1898, S. 722. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1123—1128.

Verlaufe seiner Untersuchungen ergaben sich zwei Wege der elektrolytischen Regenerierung. 1. *Oxydation in alkalischer Lösung.* Nach erfolglosen Versuchen, die chromoxydhaltigen Rückstände mit festem Chlorkalk zu reduzieren, wurde versucht, das zu oxydierende Chromhydroxyd mit Alkalilauge oder Kalkmilch oder auch Alkalisulfat und Kalkmilch zusammenzurühren und in diese schlammige Flüssigkeit Chlorgas einzuleiten. Besonders in der Wärme gelang es, auf diese Weise fast alles Chromoxyd in Chromsäure überzuführen. Ökonomisch vorteilhafter erschien es nun, die Gewinnung des Oxydationsmittels und die Regenerierung des Rückstandes in einem Prozesse zu verbinden. Es wurde daher von der bei der Elektrolyse der Alkalichloridlösungen vorübergehend auftretenden Bildung von Hypochloriten Gebrauch gemacht. Werden bei der Elektrolyse von chromoxydhaltigen Substanzen als „Hilfselektrolyten“ Chloride verwendet, so findet eine vollständige Überführung des Chromoxyds zu Chromsäure statt. Die beste Stromausnutzung wird erreicht, wenn in einer fast gesättigten Alkalichloridlösung soviel Chromoxyd vorhanden ist, als dem angewendeten Strome in der Zeiteinheit äquivalent ist, wobei natürlich das Chromoxyd gut verteilt sein muß. Durch Elektrolyse der Chloridlösung bildet sich zunächst Hypochlorit, welches auf die Chromoxydverbindungen oxydierend unter Rückbildung des Chlorids wirkt. Aus den durchgeführten Versuchen ergibt sich, daß die Oxydation in alkalischer Lösung praktisch ausführbar ist. Wenn auch die im folgenden beschriebene Methode der Oxydation in saurer Lösung einfacher ist, so kann die Oxydation in alkalischer Lösung in besonderen Fällen mit Vorteil angewendet werden. Die anzuwendende Apparatur ist eine einfache; ein Diaphragma ist nicht erforderlich, dagegen muß Platin als Anodenmaterial verwendet werden. — 2. *Oxydation in saurer Lösung.* Da, wie bekannt, Chromoxyd durch Bleisuperoxyd bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure in Chromsäure übergeführt werden kann, versuchte Verfasser, das erforderliche PbO_2 elektrolytisch im Chrombade selbst zu erzeugen. Das bei Anwendung der Bleianoden bei der Elektrolyse der Chromoxydsalze primär entstehende PbO_2 wirkt in Gegenwart von Schwefelsäure oxydierend auf die Chromsalze unter Bildung von Chromsäure ein. Diese Eigenschaft der Bleianoden, in schwefelsaurer Lösung sauerstoffübertragend zu wirken, dürfte sich auch für andere Oxydationszwecke, z. B. organischer Natur, mit Erfolg verwenden lassen. Die Elektrolyse geht sowohl in kalter, wie in warmer Lösung; letztere ist empfehlenswerter. Als Apparat genügt ein Bleikasten, der

als Anode dienen kann. In demselben befinden sich Diaphragmen mit den Kathoden aus beliebigem, leitendem Material, z. B. Blei, Eisen, Kupfer, Nickel. Es dürfte sich empfehlen, noch besondere, die Diaphragmen umschließende, durchlochte Anoden aus dünnem Bleiblech zu verwenden. Um Stromverluste zu vermeiden, muß ein Eisengehalt der Lösung vermieden werden. Weiter bespricht der Verfasser noch die Kosten des Verfahrens. Wahrscheinlich werden die Regenerierungskosten von 100 kg $Na_2Cr_2O_7$ 20 Mark nicht übersteigen, während 100 kg Bichromat 54 Mark kosten. Das Verfahren dürfte einen großen Erfolg haben, wenn die Diaphragmenfrage gelöst ist. *Dz.*

Richard Jos. Meyer und Hans Best. Notizen über Chromylchlorid, Chlorchromsäure und Amidochromsäure[1]. — Anschließend an ihre Arbeiten über das Mangantrichlorid und -tetrachlorid haben die Verfasser die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure und Eisessig-Salzsäure auf Chromsäure studiert. Die Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf Chromsäure führt auch bei Ausschließung von Wasser und bei niedriger Temperatur direkt zur Bildung von Chromtrichlorid. Gegen Essigsäure ist Chromsäure dagegen sehr beständig. Wird in eine Lösung von Chromsäure in Eisessig unter Kühlung trockene, gasförmige Salzsäure eingeleitet, so tritt keine Chlorentwickelung auf, die Lösung färbt sich tief dunkelrot und enthält *Chromylchlorid*, CrO_2Cl_2; die Essigsäure wirkt hierbei wasserentziehend. Fügt man zur Lösung von Chromsäure in Eisessig Pyridin (ebenfalls in Eisessig gelöst) und leitet nun unter Kühlung gasförmige Salzsäure ein, so erhält man bei gleichzeitiger Chlorentwickelung prächtig schillernde, goldbraune Blättchen, nach der Analyse das *Pyridinsalz des Hexachlortrichromylchlorid*, $Cr_3O_3Cl_8 . 3 Py_3 . HCl$. Ihrer Bildungsweise nach ist die Verbindung ein Reduktionsprodukt des Chromylchlorids. Die Verbindung $Cr_3O_4Cl_3$ leitet sich von dem Trichromylchlorid durch Ersatz dreier Sauerstoffatome durch Chlor ab. $Cr_3O_3Cl_8$=Cl–$CrCl_2$–O–$CrOCl_2$–O–$CrCl_2$–Cl. Es bildet sich zunächst Chromylchlorid, hierauf unter gleichzeitiger partieller Oxydation der organischen Base Trichromylchlorid, welches dann durch das freiwerdende Chlor weiter zu Hexachlortrichromylchlorid chloriert wird. Zur gleichen Verbindung gelangt man, wenn man in die Eisessiglösung des reinen Chromylchlorids Pyridinchlorhydrat zur Einwirkung bringt *mit oder ohne gleichzeitigem Einwirken von HCl.* Daraus ist zu ersehen, daß die Reduktions-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 192—199.

wirkung nur durch die organische Base, nicht durch die Salzsäure hervorgebracht wird. Mit der Lösung des Chromylchlorids in Eisessig wurden Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege durchgeführt; die Resultate derselben lassen aber vorläufig keinen sicheren Schluß bezüglich der Polymerisation der Substanz zu. Weiter wurde die Einwirkung von Pyridin und Chinolin auf Chlorchromsäure untersucht. Fügt man zu einer Lösung von Kaliumchlorchromat in Eisessig oder in verdünnter Salzsäure Pyridin oder Chinolin oder deren Chlorhydrate zu, so kristallisieren *Pyridin- und Chinolinchlorchromate* in schönen gelbroten, beständigen Kristallen aus. Denselben kommen die Formeln $Cl{-}CrO_2{-}OHC_5H_5N$ bezw. $Cl{-}CrO_2{-}OHC_9H_7N$ zu. Versuche, durch die Einwirkung von Ammoniak auf in Aceton gelöstes Kaliumchlorchromat zu den Amidochromaten zu kommen, hatten keinen Erfolg. *Dz.*

O. Thomas. Einwirkung von Stickoxyd auf Chromidichlorhydrin[1]. — Beim Einleiten von Stickoxyd in eine Chlorchromsäurelösung tritt lebhafte Reaktion ein unter Entwickelung gelb gefärbter Dämpfe und Erhöhung der Temperatur. Es bildet sich eine schwarze Masse, die sich auch bei weiterer Einwirkung des Stickoxyds in keine feste Masse verwandelt. Um diese Substanz in größerer Reinheit herzustellen, leitet man Dämpfe von CrO_2Cl_2 mittels eines Kohlensäurestromes in einen großen Kolben, in welchen gleichzeitig auch überschüssiges Stickoxydgas eingeleitet wird. Das gebildete Produkt setzt sich in Form eines weißen Staubes ab, welcher nach einiger Zeit sich braun färbt. Die Verbindung hat nach der Analyse die Zusammensetzung $Cr_3Cl_5O_7 . 2NO_2$, ist sehr hygroskopisch, unlöslich oder sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. In der Wärme tritt Zerfall unter Abgabe von nitrosen Dämpfen und Chlor ein, wobei grünes Chromoxyd zurückbleibt. Mit Zink und Salzsäure tritt Bildung von Ammoniak ein. Die Substanz ist amorph, läßt sich wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit durch die gewöhnlichen Methoden nicht reinigen. Ob das erhaltene Produkt eine einheitliche, chemische Verbindung ist, muß noch aufgeklärt werden. *Dz.*

Julius Ohly. Über Chromylamid, $CrO_2{<}{NH_2 \atop NH_2}$[2]. — Wird Kaliumbichromat mit Salzsäure erwärmt, so erfolgt die Einwirkung

[1]) Compt. rend. 129, 828—831. — [2]) Chem. News 80, 294—295.

gemäß der Gleichung $K_2Cr_2O_7 + 2HCl = 2CrO_2<^{Cl}_{OK} + H_2O$. Nach Heintze reagiert nun das Chlorchromat mit Ammoniak unter Bildung eines Substitutionsproduktes nach der Gleichung: $CrO_2<^{Cl}_{OK} + NH_3 = CrO_2<^{NH_2}_{OK} + HCl$. Verfasser hat das Produkt bei Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen erhalten. Wird dieses nun in Wasser gelöst, mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Ammoniak versetzt, mit Äther überschichtet und nun in die Mischung trockenes Chlor bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet, so tritt folgende Reaktion ein: $CrO_2<^{NH_2}_{OK} + 2NH_4OH + Cl_2 = CrO_2<^{NH_2}_{NH_2} + KClO + NH_4Cl + 2H_2O$. Wird nun die erhaltene Lösung 38 Stunden stehen gelassen, so erhält man eine gelbbraune, metallische Ausscheidung. Die Substanz ist in Wasser löslich, entwickelt Ammoniak beim Verreiben mit Natron-Kalk. Die wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat und Bleiacetat die charakteristischen Reaktionen der Amide. Durchgeführte Analysen ergaben die Richtigkeit der Formel $CrO_2<^{NH_2}_{NH_2}$. Versuche, auch die entsprechende Manganverbindung herzustellen, haben noch zu keinem abschließenden Resultat geführt. *Dz.*

O. F. Wiede. Chromtetroxydcyankalium[1]). — Wird ätherische Überchromsäurelösung oder die Lösung eines bisher erhaltenen überchromsauren Salzes in der Kälte mit konzentriertem, wässerigem Ammoniak behandelt, so läßt sich daraus die Verbindung $CrO_4, 3NH_3$ isolieren. In diesem Chromtetroxydammoniak lassen sich die drei Ammoniakgruppen durch 3 Mol. KCN ersetzen und es entsteht Chromtetroxydcyankalium. Dasselbe wird am leichtesten in folgender Weise gewonnen. 1 Mol. kristallisiertes Chromtetroxydammoniak (1 g) und 3 Mol. reines Kaliumcyanid (6 g) werden mit 30 ccm Wasser auf 60° erwärmt, die entstehende braunrote Lösung filtriert und unter Umrühren mit Alkohol versetzt. Es scheidet sich ein schweres, braunrotes Öl ab, aus welchem manchmal schon nach wenigen Stunden, meist aber erst nach ein bis zwei Tagen, große, schöne Kristalle von der Formel $CrO_4 . 3KCN$ erhalten werden. Dieselben sind höchst empfindlich gegen Druck, Stoß oder Reibung, explodieren bei raschem Erhitzen auf 115° unter Lichterscheinung, können auch schon durch Auf-

[1]) Ber. 32, 378—387.

fallen von einer Höhe von 10 cm auf Glas zur Entzündung gebracht werden. Die Heftigkeit der Zersetzung läßt sich mit der von Schießpulver vergleichen. Die getrockneten Kristalle sind im auffallenden Lichte fast schwarz, im durchfallenden rubinrot, leicht löslich in Wasser, unlöslich in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die wässerige Lösung hält sich in der Kälte längere Zeit unzersetzt, verwandelt sich aber dann langsam in Chromat. In der wässerigen, braunroten Lösung erzeugt Baryumchlorid einen amorphen, braunen Niederschlag; auch mit anderen Schwermetallsalzen werden Niederschläge erhalten. Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Verbindung in der Wärme rasch zersetzt unter Entwickelung von Blausäure und Sauerstoff und Bildung von Chromisulfat. Die in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit ist von dunkelvioletter Farbe. Mit derselben geschüttelter Äther färbt sich ebenfalls violett, die hierbei aufgenommene Substanz konnte aber nicht isoliert werden. Mit Hilfe von Barytwasser gelang es, eine braun gefärbte Baryumverbindung auszuschütteln, die sich als identisch erwies mit dem mittels Baryumchlorid in der wässerigen Lösung erhaltenen Niederschlage. In dem violetten, ätherlöslichen Körper dürfte daher die dem Chromtetroxydcyankalium entsprechende Blausäureverbindung „Chromtetroxydcyanwasserstoffsäure“ vorhanden sein. Wird unter bestimmt einzuhaltenden Bedingungen alkoholische Kaliumcyanidlösung zu ätherischer Überchromsäurelösung zugefügt, so erhält man das *Kaliumsalz der Überchromsäure*, $KCrO_4 + H_2O_2$. In völlig reinem Zustande ist das schon früher beschriebene Salz[1]) völlig unexplosiv. Barytwasser erzeugt in der violetten ätherischen Lösung wieder den charakteristischen braunen Niederschlag. Dieselbe enthält daher neben dem Kaliumsalz der Überchromsäure noch Chromtetroxydcyanwasserstoffsäure, deren Auftreten von der Gegenwart von Alkohol abhängig zu sein scheint, indem dieser zu Aldehyd oxydiert wird, wobei teilweise Reduktion der Überchromsäure zu Chromtetroxyd stattfindet; dieses gelangt nun auf die im Äther vorhandene Blausäure zur Einwirkung. Die Reaktion zwischen Überchromsäure und alkoholischem Cyankalium verläuft demnach in zwei Richtungen und läßt sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken: 1. $CrO_4OH + KCN = KCrO_5 + HCN$; 2. $CrO_4OH + C_2H_5OH = CrO_4 + C_2H_4O + H_2O$. Die Gegenwart von Blausäure oder Cyanmetallen bezw. von Ammoniakgruppen scheint zum Bestehen des Chromtetroxyds unbedingt nötig zu

[1]) JB. f. 1898, S. 724, 726.

sein; das Chromtetroxyd selbst läßt sich als solches nicht abscheiden. Das Chromtetroxydammoniak dürfte den Triaminen zuzurechnen sein. Das Chromtetroxydcyankalium zeigt einige Ähnlichkeit mit Chromi- und Ferricyankalium. Zum Schlusse werden die Kristallmessungen beim Chromtetroxydammoniak und Chromtetroxydcyankalium, welche von Hermann Zirngiebl ausgeführt wurden, angegeben. *Dz.*

Paul Rohland. Über das Chromichlorid[1]. — Violettes Chromichlorid ist selbst in siedendem Wasser so gut wie unlöslich, während Chromochlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht gelöst wird. Fügt man nur Spuren Chromochlorid hinzu, so wird das Chromichlorid rasch, selbst von kaltem Wasser, mit grüner Farbe gelöst. Der Zusatz von Chromochlorid kann bei tunlichstem Luftabschlusse auf $^1/_{20000}$ der angewendeten Menge Chlorid herabgedrückt werden. Verfasser führt die bei der Umwandlung des violetten Chromichlorids in das grüne Salz von anderer Seite beobachteten Erscheinungen an. Bei der Prüfung anderer Chlorüre, wie Ferrochlorid und Stannochlorid, ergab sich, daß bei diesen von einer katalytischen Wirkung nicht die Rede sein könne. Man muß hier die zur Umwandlung theoretisch notwendige Menge, z. B. Stannochlorid, zusetzen, um eine Reduktion zu erzielen. *Dz.*

W. R. Whitney. Die Natur der Umwandlung von Violett in Grün in Lösungen von Chromsalzen[2]. — Verfasser hält die von Venable und Miller[3]) in bezug auf die Zusammensetzung der grünen Chromsulfatlösung gemachten Angaben für unrichtig. Der von diesen Forschern angegebene Versuch — Zusatz von Ammoniak zu äquivalenten Mengen der violetten und grünen Lösung bis zum Eintritte einer bleibenden Trübung — bildet keine Stütze ihrer Ansicht, da die violette Lösung, wie bekannt, durch Alkalien sehr rasch in die grüne umgewandelt werden kann. Verfasser hat nun selbst Versuche angestellt, welche die Angaben von Recoura[4]) bestätigen. Nach demselben findet beim Übergange der violetten in die grüne (Chromalaun-) Lösung folgende Reaktion statt: $2\,K_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3 + H_2O = 2\,K_2SO_4 + Cr_4O(SO_4)_4SO_4 + H_2SO_4$. Die grüne Lösung enthält demnach eine bedeutende Menge freier Schwefelsäure, und zwar auf 2 Mol. Chromisulfat 1 Mol. Die Hälfte der in der grünen Lösung enthaltenen SO_4-Gruppe ist dem Chrom zu einem komplexen Radikal verbunden und daher bei gewöhn-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 21, 37—42. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1075—1084. — [3]) JB. f. 1898, S. 719. — [4]) JB. f. 1895, S. 844.

licher Temperatur durch Baryumnitrat nicht fällbar. Die durchgeführten Schwefelsäurebestimmungen ergaben Werte, die diesen Annahmen ziemlich gut entsprechen. *Dz.*

F. Ferrand. Über einige metallische Sulfophosphide. Bespricht auch Chromsulfophosphide; vergl. diesen JB., S. 483. *Bdl.*

A. Recoura. Über das Chromiacetat[1]. — Während die vom Verfasser bereits früher untersuchten Salze, Chromichlorid, -bromid und -sulfat, in zwei isomeren Formen, der violetten und der grünen, erhalten werden können, existiert das Chromiacetat in vier isomeren Formen. Von diesen ist das normale nur das in wässeriger Lösung sehr unbeständige, grüne Acetat von der Formel $Cr(C_2H_3O_2)_3 . 5 H_2O$, dessen wässerige Lösung durch doppelte Umsetzung äquivalenter Mengen des violetten Chromisulfats und Baryumacetats, oder durch Lösen frisch gefällten Chromihydroxyds in der äquivalenten Menge Essigsäure erhalten wird. Das gelöste Salz setzt sich mit starken Alkalien und Säuren vollständig um, ist demnach ein normales Salz. Fügt man zu einer mit Phenolphtaleïn versetzten Lösung des Salzes Natronlauge zu, so tritt der Farbenumschlag ein, wenn genau 3 Mol. Natron auf 1 Mol. des Acetats zugesetzt worden sind. Die Umwandlung der sehr unbeständigen grünen Lösung des Acetats in seine Isomeren erfolgt in drei Phasen. Die erste Umwandlung erfolgt schon innerhalb einiger Stunden; die Lösung nimmt dabei eine violette Farbe an und enthält jetzt ein Salz, von welchem nur zwei Essigsäurereste einer doppelten Umsetzung mit Alkalien fähig sind, das dritte mit dem gesamten Chrom einen beständigen Komplex bildet. Die Fällung des Chroms durch Natronlauge erfolgt nicht mehr sogleich, sondern erst nach 24 Stunden oder in der Wärme. Die zweite Phase der Umwandlung bedarf zu ihrer Vollendung etwa zehn Tage. Das nun gebildete Isomere enthält nur mehr einen Essigsäurerest als Ion, die übrigen zwei sind mit dem Chrom wieder verbunden. Die Bildung des dritten Isomeren erfolgt erst in etwa einem Jahre; hierbei geht die Farbe der Lösung wieder in Grün über. *Dz.*

A. Recoura. Über die isomeren Zustände des Chromiacetats. Normales Acetat. Anormales, violettes, einsäuriges Acetat[2]. — Die nach der früher angegebenen Darstellungsweise erhaltene Lösung des normalen Acetats ist so rasch veränderlich, daß eine Isolierung des Salzes in fester Form durch Eindampfen der

[1]) Compt. rend. 129, 158—161. — [2]) Daselbst, S. 208—211.

Lösung unmöglich ist. Man erhält das Produkt durch Übergießen von aus einer Chromchloridlösung mittels Ammoniak frisch gefälltem, feuchtem Chromhydroxyd mit der äquivalenten Menge Essigsäure. Die Reaktion geht unter Wärmeentwickelung vor sich; der entstehende Kristallbrei wird gleich abgesaugt und auf Tonplatten getrocknet. Das erhaltene Acetat bildet ein Pulver von graulila Farbe von der Zusammensetzung $Cr(C_2H_3O_2)_3 . 5 H_2O$, löst sich in Wasser zu einer gelblich-grün gefärbten Flüssigkeit, die identisch ist mit der aus Chromisulfat durch doppelte Umsetzung mit Baryumacetat erhaltenen Lösung. In Essigsäure ist das normale Acetat unlöslich. Das *anormale*, *violette*, *einsäurige Acetat* wird durch freiwilliges Verdunstenlassen der violetten Lösung des Chromacetats über Schwefelsäure und Eisessig in Form von dünnen, glänzenden, durchsichtigen, violetten Blättchen erhalten mit der Zusammensetzung $Cr(C_2H_3O_2)_3 . H_2O$. Das Salz löst sich in Wasser leicht zu einer violetten Flüssigkeit, verliert an der Luft langsam Essigsäure bis zu 1 Mol. Das violette, anormale Acetat wird als einbasische Säure mit Komplexradikal aufgefaßt. Der Verfasser bezeichnet die Verbindung als *Chromomonoessigsäure* und gibt ihm die Formel $[Cr(C_2H_3O_2)_2]C_2H_4O_2 . H_2O$.

Dz.

A. Recoura. Über die isomeren Zustände des Chromiacetats: Anormales, violettes, zweisäuriges Acetat, anormales, grünes, einsäuriges Acetat [1]). — In Fortsetzung der früheren Untersuchungen (siehe die zwei vorstehenden Referate) werden nun die anderen Isomeren des Chromiacetats näher beschrieben. Die das normale Chromiacetat enthaltende grüne Lösung verwandelt sich in einigen Stunden in eine violett gefärbte Flüssigkeit. Dieselbe enthält eine zweibasische Säure, die *Chromodiessigsäure* mit einem komplexen Radikal. Derselben kommt die Formel $[Cr(C_2H_3O_2)](C_2H_4O_2)_2$ zu, entsprechend dem schon früher angegebenen Verhalten gegenüber Alkali und den kryoskopischen Messungen. Die Isolierung der Verbindung in reinem Zustande gelang nicht, da beim Konzentrieren der Lösung Chromomonoessigsäure entsteht und auch durch organische Reagenzien nur eine zähe, nicht weiter zu reinigende Masse abgeschieden werden konnte. Bei der dritten Umwandlungsphase des Chromiacetats entsteht ein Isomeres der violetten Chromomonoessigsäure, nämlich das *grüne*, *anormale*, *einsäurige Acetat oder grüne Chromomonoessigsäure*, $[Cr(C_2H_3O_2)_2]$ $(C_2H_4O_2)_3$. Die Verbindung kann rascher durch Kochen einer

[1]) Compt. rend. **129**, 288—291.

Lösung irgend eines Chromiacetats unter Zusatz von Essigsäure erhalten werden. In fester Form kann sie aus dieser Lösung durch freiwilliges Verdunstenlassen über Schwefelsäure und Eisessig erhalten werden; sie bildet dann eine grüne Masse von der Zusammensetzung $Cr(C_2H_3O_2)_3 . {}^1/_2 H_2O$. Die molekulare Umwandlung des normalen Acetats in seine Isomeren kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden: $Cr(C_2H_3O_2)_3 . 2 H_2O = [Cr(OH)_2 . C_2H_3O_2](C_2H_4O_2)_2$; $[Cr(OH)_2C_2H_3O_2](C_2H_4O_2)_2 = H_2O + [Cr(OH)(C_2H_3O_2)_2]C_2H_4O_2$; $2 [Cr(OH) . (C_2H_3O_2)_2]C_2H_4O_2 = H_2O + [Cr_2O(C_2H_3O_2)_4](C_2H_4O_2)_2$. Bei der letzteren Reaktion ist neben der inneren Wasserabspaltung eine gleichzeitige Polymerisation anzunehmen. Das in den empirischen Formeln enthaltene Wasser ist demnach als Konstitutionswasser anzusehen. *Dz.*

Arthur Rosenheim und Max Platsch. Über komplexe Chromoxalate vergl. diesen JB., S. 292. *Bdl.*

Wolfram.

Georg Edward Thomas. Das Atomgewicht des Wolframs und die Darstellung des überwolframsauren Natriums auf elektrolytischem Wege[1]). — 1. *Das Atomgewicht des Wolframs*[2]). Um zu untersuchen, ob die Differenzen bei der Atomgewichtsbestimmung des Wolframs auf die verschiedene Herkunft des Rohmaterials zurückzuführen sind, stellte Verfasser Wolframsäure aus Scheelit vom Schlackenwald (Böhmen) und aus Wolframit von Monroe-Connecticut her. Zu diesem Behufe wurden diese Mineralien in feingepulvertem Zustande mit Königswasser während einiger Tage digeriert, der unlösliche Rückstand mit Wasser wiederholt ausgewaschen und hierauf mit Ammoniak behandelt. Die erhaltenen Lösungen wurden eingedampft, zur Verjagung von Molybdän erhitzt, WO_3 im Salzsäurestrome geglüht und aus ammoniakhaltigem Wasser umkristallisiert, bis ein weißes Produkt erhalten wurde. Proben der erhaltenen Oxyde wurden bei der von Hardin vorgenommenen Prüfung als identisch erwiesen. Die Bestimmungen des Atomgewichtes des Wolframs gaben verschiedene Werte, jenachdem dieselben durch Reduktion des Oxyds zu Metall oder durch Oxydation des letzteren zu Oxyd erhalten wurden. Es wurde nun zur Herstellung eines anderen Ausgangsmaterials für

---

1) Amer. Chem. Soc. J. 21, 373—381. — 2) Vergl. auch Smith und Hardin, dieser JB., S. 730.

die Atomgewichtsbestimmung Wolframat von Zinnwald (in Böhmen) mit Soda geschmolzen. Hierzu wurden Tontiegel verwendet, da Eisentiegel sich nicht als widerstandsfähig erwiesen. Das erhaltene Natriumwolframat wurde 60 mal umkristallisiert. Doch konnten mit dem so gereinigten Produkte die Atomgewichtsbestimmungen nicht durchgeführt werden, da es nicht möglich war, das Salz vollständig von Silikat zu befreien. Es wurden weiter die oben erhaltenen Oxyde in aus metallischem Natrium erhaltener, chemisch reiner Natronlauge gelöst, hierauf elektrolysiert und so ein von Kieselsäure, Kohlensäure und Ozon freies Salz erhalten. Dasselbe wurde bei 265 bis 294° getrocknet. Das Atomgewicht ergab sich als Mittelwert der sieben am besten stimmenden Versuche zu 184,722 (O = 16). Die höchste Abweichung betrug hierbei 0,695. — 2. *Natriumperwolframat.* Wird Natriumwolframat elektrolysiert, wobei die Lösung durch Salzsäure angesäuert wird, so entwickelt sich ein Gas, das aus Jodkaliumlösung Jod frei macht und sich als Ozon erweist. Pechard[1]) beschreibt eine neue Wolframverbindung von der Formel $Na_2O . W_2O_7 . 2 H_2O$, die durch Kochen von Natriumparawolframat mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten wurde und aus Salzsäure bezw. Jodkalium die freien Halogene zur Abscheidung bringt. Die Lösung des Wolframats nimmt bei der Bildung dieser Verbindung eine gelbe Färbung an und scheidet mit Salpetersäure keinen Niederschlag ab. Dasselbe zeigte sich nun bei der Elektrolyse. Die durch Konzentration der gelben Lösung erhaltenen gelbweißen Kristalle zeigten die gleichen Reaktionen und dürften das Natriumperwolframat sein, obwohl die Sauerstoffbestimmung nach Bunsen keine entsprechenden Werte ergab. Auch durch Änderung der Versuchsbedingungen konnte eine vollständige Oxydation des Wolframats nicht erzielt werden. Es wurde bei dieser Untersuchung auch noch festgestellt, daß bei der Elektrolyse der normalen Wolframate sich dieselben leicht in Para- und Metawolframate überführen lassen. *Dz.*

A. Stavenhagen. Zur Kenntnis des Wolframs[2]). — Die in der Literatur enthaltenen Angaben über die Eigenschaften des Wolframs weisen voneinander nicht unerheblich abweichende, zum Teil sich widersprechende Angaben auf. Verfasser versuchte, Wolfram nach dem Goldschmidtschen Verfahren herzustellen. Es wurde reine Wolframsäure und Aluminium in Pulverform mit einem Aluminiumgehalte von 99,75 Proz. Aluminium verwendet.

---

[1]) Compt. rend. 112, 1060—1062. — [2]) Ber. 32, 1513—1516.

Das Mischungsverhältnis wurde gemäß der Gleichung $WO_3 + 2 Al = W + Al_2O_3$ gewählt, nur den Angaben Goldschmidts entsprechend eine geringe Menge Wolframsäure im Überschusse angewendet. 300 g der Mischung wurden in einem Chamottetiegel durch ein aus Baryumsuperoxyd und Aluminium hergestellte Zündkirsche mit einem kurzen, dünnen Stück Magnesiumband zur Entzündung gebracht. Die Reduktion findet mit explosionsartiger Heftigkeit statt. Trotz der hohen Temperatur wurde aber kein Metallregulus erhalten, sondern das Wolfram als poröse Sintermasse im gebildeten Korund zerstreut gefunden. Der Aluminiumgehalt des erhaltenen Wolframs betrug 2,6 Proz. Die Wolfram-Aluminiumlegierung ist in Säuren und Königswasser fast ganz unlöslich, löst sich aber in schmelzendem Kaliumhydroxyd unter lebhafter Wasserstoffentwickelung. Ein aluminiumfreies Wolfram ist auch bei Anwendung eines Überschusses von Wolframsäure durch Reduktion mit Aluminium nicht zu erhalten; gleiche Beobachtungen hat Verfasser beim Molybdän und Uran gemacht. Auch bei Anwendung von Aluminiumfeilspänen, sowie bei weiteren Versuchsabänderungen wurde kein Metallregulus erhalten. Der Aluminiumgehalt des Wolframs scheint von der Intensität der Reaktionswärme abhängig zu sein, so daß mit steigender Temperatur der Aluminiumgehalt abnimmt und schließlich ganz verschwindet. Um die Hitze bis zum Schmelzpunkte des Wolframs zu steigern, wurde nach Beendigung der Reduktion im Chamottetiegel auf den geschmolzenen Korund Aluminium in Form dünner Blättchen im Überschusse aufgegeben und nun auf den Tiegelinhalt ein Gemisch von Sauerstoff und Leuchtgas, später nur Sauerstoff einwirken gelassen. Das Aluminium verbrannte in so energischer Weise, daß der Tiegelinhalt bei blendender Weißglut dünnflüssig erschien. Nach dem Erkalten befand sich am Boden des Tiegels ein Wolframregulus von kristallinischer Struktur und bedeutender Härte. Die Farbe des so erhaltenen Wolframs ist dunkler als Zink. Das Metall konnte in der Knallgasflamme nicht geschmolzen werden. Von Säuren und Königswasser wird es nicht merklich angegriffen, im geschmolzenen Kaliumhydroxyd löst es sich langsam unter Wasserstoffentwickelung. Das spezifische Gewicht ergab sich zu 16,6. Bei zwei Versuchen konnte Aluminium in dem erhaltenen Wolfram nicht nachgewiesen werden, bei einem dritten Versuche betrug der Aluminiumgehalt 0,5 Proz. Im Moissanschen Ofen zeigte sich bei Anwendung eines Stromes von 100 Amp. und 40 Volt eine nur ganz oberflächliche Schmelzwirkung. Das Wolfram leitet die Elektrizität schlecht; darauf ist

zurückzuführen, daß der Strom nicht durch den Wolframregulus hindurchgeht. *Dz.*

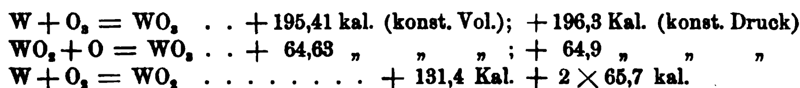
A. Stavenhagen. Zur Kenntnis des Wolframs. Herstellung von Wolfram unter Anwendung flüssiger Luft. II. Mitteilung[1]. — Zur Erhöhung der Temperatur bei der Darstellung des Wolframs (siehe vorstehendes Referat) aus Wolframsäure und Aluminium wurden die Ausgangsmaterialien mit $^1/_3$ Volumen flüssiger Luft angerührt zur Entzündung gebracht. Es wurde ein gut durchgeschmolzener Metallregulus erhalten, der nur wenig Aluminium erhielt. Durch Elektrolyse von auf 1000° erhitztem Lithiumparawolframat nach den Angaben von Hallopeau[2] konnte Verfasser Wolframmetall nicht herstellen. Er erhielt hierbei die Lithiumwolframbronze, welche schon von Scheibler[3] und von v. Knorre[4] beschrieben wurde. *Dz.*

L. A. Hallopeau. Über das kristallisierte Wolfram[5]. — In einer früheren Arbeit[6] zeigte der Verfasser, daß man durch Elektrolyse des Lithiumparawolframats mit Platinelektroden ein kristallisiertes Wolfram erhält, das eine gewisse Menge Platin enthält. Wird nun bei der Elektrolyse ein Strom von geringerer Intensität (2,6 Amp. und 15 Volt) angewendet, so erhält man stahlgraue Wolframkristalle von metallischem Glanze, die eine Länge von 4 mm erreichen und einen Gehalt von 99,64 Proz. W aufweisen. Die Kristalle sind nicht magnetisch; im Sauerstoffstrome erhitzt, verbrennen sie zu Wolframsäure. Die Elektrolyse von Lithiumparawolframat mit Platiniridiumelektroden gab keine guten Resultate; es entsteht hierbei durch den freiwerdenden Sauerstoff Iridiumbioxyd. *Dz.*

Délepine und Hallopeau. Über die Oxydationswärme des Wolframs[7]. — Zur Ermittelung der Oxydationswärme des Wolframs sind die gewöhnlichen Methoden nicht anwendbar, da die Reaktionen desselben mit Sauerstoff, Chlor u. s. w. nicht genügend rasch verlaufen, um für die kalorimetrische Messung geeignet zu sein. Verfasser schlugen daher folgenden Weg ein: 0,8 bis 1,0 g Wolfram in Form eines feinen Pulvers wurde mittels wenig Campher (0,01 bis 0,03 g) in der Berthelotschen kalorimetrischen Bombe in der Weise entzündet, daß der Campher

[1]) Ber. 32, 3064—3065. — [2]) JB. f. 1898, S. 735. — [3]) J. pr. Chem. [1] 83, 295. — [4]) Daselbst [2] 27, 70. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 21, 266—267. — [6]) JB. f. 1898, S. 735. — [7]) Compt. rend. 129, 600—603; Bull. soc. chim. [3] 21, 945—948.

durch wenig Baumwollpulver (0,01 g), dieses durch einen mittels elektrischen Strom zur Rotglut erhitzten Platindraht zur Entzündung gebracht wurde. Da bei der Verbrennung im komprimierten Sauerstoff von 25 Atm. Platin- und Porzellankugeln angegriffen wurden, also nicht verwendbar waren, wurden Biskuittiegel von gleichmäßiger Dicke angewendet. Im Mittel von drei Versuchen bei Anwendung von reinem Wolfram wurden 1062 kal. per Gramm gefunden. Das Wolframdioxyd wurde im Platintiegel im komprimierten Sauerstoff von 15 Atm. verbrannt. Als Mittelwert wurden 299,2 kal. erhalten. Aus diesen Zahlen ergeben sich folgende Gleichungen:



$W + O_2 = WO_2$ . . + 195,41 kal. (konst. Vol.); + 196,3 Kal. (konst. Druck)
$WO_2 + O = WO_3$ . . + 64,63 „ „ „ ; + 64,9 „ „ „
$W + O_3 = WO_3$ . . . . + 131,4 Kal. + 2 × 65,7 kal.

Die Bindung eines jeden Sauerstoffatoms entbindet also fast die *gleiche* Wärmemenge. In der folgenden Tabelle gibt nun der Verfasser die Wärmemengen an, welche bei der Bindung von 1 Atom Sauerstoff durch verschiedene Elemente entwickelt werden.

	Kal.		Kal.
Mg	143,4	Fe in FeO	65,4
Al	131,0	Fe_2 in Fe_2O_3	65,2 × 3
Alkali- u. Erdalkalimetalle	> 90	Fe_3 in Fe_3O_4	67,7 × 4
Si	89,8	$SK_2 + O_4$	60,2 × 4
Zn	84,8	H (H_2O gasförmig)	58,3
Sn	70,7	Sb_2 (in Sb_2O_3)	55,6 × 3
H (H_2O flüssig)	69,0	Pb	50,8
W	65,4	Cu_2 (in Kupferoxydul)	43,8
		Hg, Ag, Au, Pt	< 2,5

Wasserdampf oxydiert bei relativ niedriger Temperatur Wolfram, während Wasserstoff bei hoher Temperatur Wolframsäureanhydrid reduziert. Dieses Verhalten ist ähnlich dem des Eisens und dessen Oxyd gegenüber Wasser und Wasserstoff; wie aus der Tabelle zu ersehen ist, steht auch das Eisen dem Wolfram bezüglich seiner Bildungswärme sehr nahe. Flüssiges Wasser oxydiert Wolfram nicht; Wasser wird aber durch Wolfram und WO_2 leicht in Gegenwart von Alkalien zersetzt. Der hierbei stattfindende Prozeß ist nicht umkehrbar, da das gebildete Wolframat in Lösung geht. Bekanntlich zersetzt auch das Wolfram nicht Kieselsäure, Tonerde, Magnesia, ebenso nicht die Oxyde der Alkalien und alkalischen Erden. Umgekehrt wird WO_3 durch Magnesium sehr energisch reduziert. Es werden noch eine Reihe von Reaktionen des

Wolframs mitgeteilt, welche in Übereinstimmung stehen mit der Stellung, welche diesem Metall bezüglich der Oxydationswärme in der obigen Tabelle zukommt. *Dz.*

Harry Brearly. Notizen über die Bestimmung des Wolframs [1]. — Versuche, die Wolframsäure ähnlich wie die Molybdänsäure, als Bleisalz zu bestimmen, hat bereits Chatard [2]) ausgeführt. Er erhielt aber die zwar vollständig gefällte Wolframsäure in fein verteilter, nicht filtrierbarer Form. Bei Anwendung des jetzigen, besseren Filtrierpapiers, sowie bei Zusatz von Ammonsalzen läßt sich dieser Übelstand beheben, doch kommt dem Niederschlage nicht die Formel $PbWO_4$ zu. Wird geglühtes, wolframsaures Blei mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure erhitzt, so erhält man zuerst eine klare Lösung, die bei längerem Erhitzen sich trübt unter Ausscheidung von gelbem WO_3. Wird beim Eintritt der Opalescenz die salzsaure Lösung mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser verdünnt und einige Minuten gekocht, so scheidet sich das gesamte Wolfram als WO_3 aus. Der Niederschlag ist gut filtrierbar und haftet nicht an den Glaswänden. Das Auswaschen des Niederschlages muß mit sehr verdünnter Salzsäure erfolgen, da bei Verwendung von reinem, heißem Wasser der Niederschlag durchs Filter geht. Der Niederschlag wird mit dem Filter verbrannt. Wird die Fällung des Wolframs in schwach saurer Lösung vorgenommen, selbst nur bei Anwesenheit geringer Mengen freier Essigsäure, so fällt er nicht als $PbWO_4$, sondern als Mischung $PbWO_4 . x WO_3$. Es wird dies darauf zurückgeführt, daß wolframsaures Blei schon durch verdünnte Säuren leicht gespalten wird. Bei der Fällung eines neutralen Alkalisalzes der Wolframsäure durch Bleiacetat reißt der Niederschlag stets etwas Bleioxyd (etwa 2 Proz. PbO) mit. Ist in der neutralen Lösung Ammonchlorid enthalten, so wirkt dieses lösend; auch Acetate wirken zersetzend, nicht aber Nitrate und Chlornatrium. Wird der Niederschlag aber längere Zeit mit Chlornatriumlösung gekocht, so wird er deutlich basisch und vermehrt sich. Verfasser nimmt die Fällung des Wolframs durch Bleiacetat entweder in ganz schwach essigsaurer oder in schwach salpetersaurer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberoxyd zur Neutralisierung eines Säureüberschusses vor. Die Fällung kann auch aus neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung erfolgen, in welchem Falle das mitfallende Bleioxyd durch mehrere Minuten anhaltendes Kochen wieder in Lösung gebracht werden muß. *Dz.*

[1]) Chem. News 79, 64—66. — [2]) Daselbst 24, 175.

Fred Ibbotson und Harry Brearley. Untersuchung über Wolframverbindungen[1]). — In Fortsetzung der früheren Untersuchung haben Verfasser weitere Versuche über das Verhalten des Bleiwolframats gegenüber Säuren angestellt. Wird zu einer siedenden Lösung von Bleiwolframat tropfenweise kochende Salpetersäure hinzugefügt, so tritt bei einem bestimmten Punkte ein Umschlag der Farbe von Weiß in Gelb ein, bei weiterem Zusatz tritt dann die gelbe Farbe des WO_3 vollständig hervor. Wird dieses Verfahren zur Bestimmung von Wolfram verwendet, so erhält man sehr genaue Resultate, trotzdem 2 bis 3 mg WO_3 sich der Fällung entziehen. Es ist dies durch Ausgleich verschiedener Fehler zu erklären. Ammonsalze sind vor der Fällung durch Kochen mit Laugen zu zerstören. Wird die schwach ammoniakalische Lösung eines wolframsauren Salzes durch Bleiacetat in Gegenwart großer Mengen Ammonnitrat gefällt, so erhält man einen entsprechend der Formel $PbWO_4$ zusammengesetzten Niederschlag, aus welchem durch Säuren die Wolframsäure abgeschieden werden kann. Nach den angegebenen Versuchen wird die Genauigkeit der Bestimmung durch die Gegenwart von Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Zink, Cadmium, Mangan, Nickel und Kobalt nicht beeinflußt. Geringe Mengen von mitgerissenem Quecksilber bezw. Arsen können vernachlässigt werden. Uran bildet unlösliches Wolframat, welches nach dem Glühen durch Salzsäure nicht zersetzt werden kann, dagegen durch Sodalösung in Lösung gebracht werden kann, aus der es durch einen geringen Essigsäureüberschuß ausgeschieden wird, bei raschem Zusatz von viel Essigsäure aber in Lösung bleibt. Die Trennung von Wolfram und Uran kann also erfolgen, wenn man die natriumcarbonathaltige, kochende Lösung mit viel Bleiacetat und Essigsäure versetzt. Die Trennung des Wolframs vom Eisen ist nach der Bleimethode nicht durchführbar; auch Zinn und Silicium stören. Bei Gegenwart von Zinn kann dieses durch Schmelzen der geglühten Oxyde mit Cyankalium getrennt werden. Wird bei Gegenwart von Silicium mit Soda geschmolzen, so bilden sich wahrscheinlich Silicium-Wolframverbindungen, die durch Essigsäure und Bleiacetat sich nicht vollständig zersetzen. Durch salpetersaures Quecksilberoxydul erhält man eine unlösliche Silicium-Wolframverbindung, aus welcher nach dem Glühen die Kieselsäure durch Flußsäure entfernt werden kann. Die schon wiederholt vorgeschlagene Methode der Trennung von Silicium und Wolfram

[1]) Chem. News 80, 293–294.

durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat ist wegen der Löslichkeit auch der geglühten Kieselsäure in diesen Agenzien unbrauchbar. *Dz.*

Fred Ibbotson und Harry Brearly. Schnellmethode für die Untersuchung metallischen Wolframpulvers[1]. — Wolframpulver, wie sie zur Stahlerzeugung Verwedung finden, enthalten über 90 Proz. Wolfram, Silicium bezw. Eisen zu je 4 Proz., einige Zehntel Prozent Schwefel und Mangan, häufig etwas Molybdän, manchmal etwas Niob und Zinn, bis zu 3 Proz. Kohlenstoff und wechselnde Mengen von Natriumwolframat und Sauerstoff. Der wichtigste Bestandteil ist das Wolfram. Die gewöhnliche Methode zur Bestimmung desselben besteht darin, daß 0,5 g der Substanz auf Rotglut erhitzt, die Kieselsäure durch Flußsäurezusatz verflüchtigt, der Rückstand mit Säure aufgeschlossen, die neutralisierte Lösung mit Quecksilbernitrat gefällt und das WO_3 zur Wägung gebracht wird. Häufig ist nun der Niederschlag noch durch Kieselsäure verunreinigt, was manchmal einen Fehler verursacht. Verfasser hat mit der im folgenden beschriebenen Schnellmethode die gleiche Genauigkeit erzielt. 3 g Pulver werden geglüht und gewogen (A), dann mit Flußsäure behandelt und wieder gewogen (B), die Differenz beider Wägungen ist Kieselsäure. Man setzt nun Wasser und Ätznatron (ein Stück in der Größe einer halben Wallnuß) zu, kocht, verdünnt auf 200 bis 300 ccm und filtriert. Der Rückstand wird geglüht und gewogen (C), in wenig Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert, verdünnt und als WO_3 gewogen. Die Differenz C bis D ergibt die Menge an Eisen und Mangan. Bei zehn Vergleichsanalysen mit der Quecksilbermethode liegen die Differenzen von sechs Analysen unter 0,1 Proz. W und nur bei einer beträgt diese 0,3 Proz. Die Gegenwart von Schwefel wirkt störend; wenn derselbe nicht durch Kochen oder Rösten entfernt wird, erhält man zu hohe Resultate. Diese Fehlerquelle kommt aber nur selten in Betracht, da schwefelhaltige Wolframpulver für die Stahlerzeugung unbrauchbar sind. Vorhandenes WO_3 wird durch Lösen in überschüssiger, höchst konzentrierter Salzsäure von dem in Salzsäure unlöslichen Metall getrennt. Kohlenstoff wird durch Glühen im Sauerstoffstrome bestimmt. Bei Anwendung eines genügend großen Platinschiffchens kann der Rückstand für die Bestimmung des Siliciums, Wolframs, Eisens und Mangans benutzt werden. Im Ferrowolfram und Nickelwolfram wird der Kohlenstoff durch

[1]) Chem. News 80, 294—295.

Glühen mit PbO_2 oder Pb_3O_4 bestimmt, in gleicher Weise wie beim Ferrochrom[1]). *Dz.*

George Auchy. Notizen über die rasche Bestimmung von Wolfram in Stahl[2]). — Verfasser hält es nicht für ausgeschlossen, daß man bei der schnellen Wolframbestimmung im Stahl die in Blairs chemischer Analyse des Stahls vorgeschriebene Trennung der Wolframsäure von Eisenoxyd umgehen könne, wenn man in Erfahrung bringen könne, daß die Menge des von der Wolframsäure niedergerissenen Eisenoxydes eine konstante sei. Verfasser fordert daher Kollegen auf, ihm diesbezügliche Erfahrungen darüber mitteilen zu wollen. Er selbst hat gefunden, und zwar erstrecken sich seine Versuche vorläufig nur auf Stahl mit einem Wolframgehalt von 0,20 bis 1,75 Proz., daß für die Stahlsorten mit geringem Wolframgehalt die Menge des Eisenoxydes im Wolframniederschlage zwischen 0,02 und 0,03 Proz. liegt, während Stahl mit 1 bis 2 Proz. Wolfram einen Gehalt von 0,03 bis 0,04 Proz. ergab. Der Vorschlag Arnolds, die eisenhaltige Wolframsäure solange mit sehr verdünnter Salzsäure zu waschen, bis der Niederschlag eisenfrei ist, ist nach dem Verfasser nicht zu empfehlen. Verfasser macht dann auf gewisse Vorsichtsmaßregeln bei den Wolframbestimmungen aufmerksam. Will man die Wolframsäure möglichst vollständig abscheiden, so muß die Menge der Säure in der Flüssigkeit, von welcher man die Wolframsäure abfiltrieren will, möglichst gering sein, auch muß das Eindunsten zur Trockne behufs Abscheidung der Kieselsäure in salzsaurer und nicht in salpetersaurer Lösung stattfinden. Am besten löst man den Stahl in verdünnter HNO_3, dampft ab, bis die Flüssigkeit eine Haut an der Oberfläche zeigt, fügt dann starke Salzsäure hinzu und verdrängt durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure die Salpetersäure. — *Phosphor* in *Wolframstahl.* Bei phosphorarmem Stahl kann man die Bestimmung des Phophors in der üblichen Weise machen, nur darf man den gelben Niederschlag nicht länger als zweieinhalb Stunden stehen lassen, auch muß beim Neutralisieren mit Ammoniak ein Überschuß des letzteren sorgfältig vermieden werden. *Wolframeisen* konnte nach Verfasser gut analysiert werden, wenn man dieselbe Methode wie für Wolframstahl anwendet, nur aber Königswasser als Lösungsmittel benutzt. *Tr.*

---

[1]) Chem. News 75, 241; JB. f. 1897, S. 828. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 239—245.

L. A. Hallopeau. Über ein Kaliumwolframylwolframat[1]. — Verfasser hat früher[2] gezeigt, daß Wasserstoff das Kaliumparawolframat reduziert unter Bildung der Verbindung $K_2O.WO_3 + WO_2.WO_3$. Wird an Stelle von Wasserstoff Zinn als Reduktionsmittel verwendet, so entstehen dunkelblaue, prismatische Kristalle von der Formel $K_2O.WO_3 + WO_2.3WO_3$. Die Einwirkung des Zinns auf das geschmolzene Wolframat darf nicht zu lange währen. Manchmal erhält man auch bei der Reduktion mit Zinn in geringer Menge violette Prismen, ähnlich jenen, die bei der Reduktion mit Wasserstoff erhalten werden. *Dz.*

F. Kehrmann. Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. VIII. Abhandlung. Über Arsenduodeciwolframsäure, Arsenluteowolframsäure und ihre Spaltungsprodukte. Nach gemeinsam mit E. Rüttiman ausgeführten Versuchen[3]. — Bei der näheren Untersuchung des früher[4] dargestellten Ammonsalzes der Arsenduodeciwolframsäure wurde festgestellt, daß die Salze der letzteren existenzfähig sind und, abgesehen von geringerer Beständigkeit, den Phosphorduodeciwolframaten in jeder Beziehung analog sind. Ferner wurde für die Luteowolframate durch weitere Untersuchungen die schon früher angedeutete Formel $3R_2O.As_2O_5.18WO_3 + aq.$ mit Sicherheit erwiesen und festgestellt, daß die Spaltung dieser Salzreihe durch Alkalicarbonate genau ebenso verläuft, wie die früher studierte analoge Zersetzung der Phosphorluteowolframate und Phosphorluteomolybdate. — Zur Darstellung des Ammonsalzes der Arsenduodeciwolframsäure, $3(NH_4)_2O.As_2O_5.24WO_3 + 12H_2O$, wird eine konzentrierte, wässerige Lösung von 8 Mol. $Na_2WO_4 + aq.$ mit 1 Mol. H_3AsO_4 versetzt, verdünnte Salzsäure bis zur stark salzsauren Reaktion tropfenweise zugesetzt, hierauf festes Ammonchlorid zugefügt und unter Umschütteln langsam zum Sieden erhitzt. Das sich abscheidende Salz wird zunächst mit salzsaurer Chlorammoniumlösung, hierauf mit Wasser gewaschen und bildet ein weißes, schweres, mikrokristallinisches Pulver. Die Darstellung der freien Säure, sowie der Salze vom Baryum, Kalium, Natrium gelang bis nun nicht. Das Duodecisalz wird durch Ammoncarbonatlösung gespalten. Setzt man nun Baryumchlorid zu, so erhält man das Baryumsalz der neuen Reihe, $7BaO.As_2O_5.22WO_3 + 54H_2O$, in Form großer, aus glänzenden, weißen Oktaëdern zusammengesetzten Doppelpyramiden. Durch

---

[1] Bull. soc. chim. [3] 21, 267—269. — [2] JB. f. 1898, S. 736. — [3] Zeitschr. anorg. Chem. 22, 285—296. — [4] JB. f. 1894, S. 654.

doppelte Umsetzung des Baryumsalzes mit Sulfaten kann eine Anzahl Salze dieser Reihe erhalten werden. Sie sind in jeder Beziehung ähnlich und häufig isomorph mit den analogen Phosphorverbindungen $7 R_2O . P_2O_5 . 22 WO_3 + aq$. Die freie Arsenluteowolframsäure wurde in Form von in Wasser leicht löslichen Kristalldrusen, bestehend aus sechsseitigen Täfelchen, von citronengelber Farbe, erhalten. Die Analyse führte zu der Formel $3 H_2O . As_2O_5 . 18 WO_3 + aq$. Das Ammonsalz, $3 (NH_4)_2O . As_2O_5 . 18 WO_3 + 14 H_2O$, bildet dicke, trikline, citronengelbe, prismatische, in kaltem Wasser sehr lösliche Kristalle; dem Kaliumsalz kommt die Formel $3 K_2O . As_2O_5 . 18 WO_3 + 14 H_2O$ zu. Um die arsensaure Ammonmagnesia zur Wägung zu bringen, wurde der doppelt gefällte Niederschlag nach dem Auswaschen auf dem Filter in ganz verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, geglüht und als Magnesiumpyroarseniat gewogen. Es wurde ferner die Spaltung der Arsenluteowolframate durch die Carbonate der Alkalien studiert. Ungefähr 30 g der reinen Salze wurden in wenig kaltem Wasser gelöst und tropfenweise eine konzentrierte, wässerige Ammoncarbonat- bezw. Kaliumbicarbonatlösung hinzugefügt, bis die gelbe Flüssigkeit nahezu entfärbt war. Die sich ausscheidenden neuen Salze werden abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und einmal aus heißem Wasser umkristallisiert. Das Ammonsalz, $5 (NH_4)_2O . As_2O_5 . 17 WO_3 + 8 H_2O$, wurde in Form von dünnen, glänzend weißen Kristallen, das Kaliumsalz, $5 K_2O . As_2O_5 . 17 WO_3 + 22 H_2O$, als atlasglänzende, schneeweiße Blättchen erhalten. Bei möglichst gemäßigter Einwirkung von Alkalicarbonaten auf die sauer reagierenden Normalsalze der Phosphor- und Arsenwolframsäuren entsteht also eine prozentuell nur sehr wenig an Phosphorsäure resp. Arsensäure reichere Salzreihe neben ganz wenig Wolframsäure. *Dz.*

Edgar F. Smith. Beobachtungen über Wolfram[1]). — Verfasser berichtet über eine Reihe von Versuchen, die er im Laufe von mehreren Jahren mit mehreren Mitarbeitern ausgeführt hat. I. Mit Hermann Fleck: *Die Einwirkung von Schwefelmonochlorid auf Wolframdioxyd.* Der Zweck dieser Versuche war ursprünglich, die Natur des bei der Einwirkung von Schwefelmonochlorid bei 145° auf Wolframdioxyd oder eine andere natürliche Verbindung, wie Wolframit oder Scheelit, entstehende Substanz

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1007—1027; vergl. JB. f. 1898, S. 395.

zu studieren. Bei der Abkühlung des Reaktionsproduktes erhält man scharlachrote, prismatische Nadeln von einer Länge bis $2^1/_2$ Zoll. Dieselben werden an feuchter Luft unter Abgabe von Chlorwasserstoffdämpfen und Bildung von Wolframdioxyd zersetzt. Die Nadeln sind in Schwefelkohlenstoff und in Schwefelmonochlorid leicht löslich, schwieriger in Benzol. Durch entsprechende näher angegebene Operationen gelingt es, ein gelb gefärbtes Nebenprodukt zu entfernen und man erhält durch Destillation zwischen 215 und 225° die gereinigten Kristalle, welchen nach der Analyse die Formel $WOCl_4$ zukommt. Das letzte Atom Sauerstoff dieses Wolframoxytetrachlorids kann auch durch Einwirkung von Schwefelmonochlorid auf die Oxyde bei Temperaturen bis 240° nicht durch Chlor ersetzt werden. Schwefelmonochlorid, welches kein freies Chlor enthält, wirkt auf metallisches Wolfram nicht ein; bei Gegenwart von gasförmigem Chlor entsteht dagegen das Hexachlorid in stahlblauen Nadeln. Bei Vorhandensein ungenügender Mengen Chlor erhält man schwarze Kristalle, welche ein durch Wolfram verunreinigtes Hexachlorid enthalten. Wolframtrioxyd löst sich nicht vollständig in Schwefelmonochlorid beim Erhitzen auf 145°. Beim Erhitzen auf 250° im Rohre tritt dagegen vollständige Lösung ein. — II. Mit E. A. Barnett: *Wolframalkyle.* Die zur Überprüfung der von Riche[1]) und Cahours[2]) gemachten Angaben bezüglich der Darstellung von Alkylverbindungen des Wolframs ergaben ein negatives Resultat. Bei der Wechselwirkung von Quecksilberäthyl und Wolframhexachlorid wurde eine kohlenstofffreie Substanz mit wechselnden Mengen von Chlor und Quecksilber erhalten. — III. Mit Clarence Hall: *Wolframalkyle.* Weitere Versuche durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Wolframhexachlorid oder von Jodmethyl auf metallisches Wolfram die Alkylverbindungen herzustellen, hatten auch keinen Erfolg. Das auf dem letzten Wege erhaltene Reaktionsprodukt enthielt nur geringe Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff. — IV. Mit Claude Dugan: *Ester der Wolframsäure.* Durch Einwirkung von Isobutylalkohol auf Wolframoxychlorid wurde ein Produkt erhalten, welches annähernd der Formel $3\,WO_3 . 2\,H_2O + WOCl_2(OC_4H_9)_2$ entspricht. Versuche mit anderen Alkoholen führten zu dem Schlusse, daß die Ester leicht zersetzlich und daher schwer zu isolieren sind. — V. Mit Willet L. Hardin[3]): *Das Atomgewicht des Wolframs.* Mit dem Oxychlorid ausgeführte Versuche ergaben stark wechselnde

---

[1]) JB. f. 1856, S. 373. — [2]) Ann. Chem. 122, 70. — [3]) Vergl. auch Thomas, dieser JB., S. 719.

Zahlen, welche durch einen Schwefelgehalt aufgeklärt wurden. Durch eine eingehende Untersuchung wurde das oben angegebene verschiedene Verhalten des Trioxyds gegen Schwefelmonochlorid auf die Existenz von zwei Modifikationen, einer amorphen und einer kristallinischen, zurückgeführt; die letztere entsteht aus der amorphen bei höherer Temperatur. Diese Annahme wird durch frühere Beobachtungen über die mögliche Umwandlung der einen in die andere Modifikation, sowie durch die schwankenden Angaben in der Dichte, wie näher ausgeführt ist, gestützt. Die Bestimmung des Atomgewichtes des Wolframs durch Oxydation des Metalls in reinem Sauerstoff führte zu Zahlen zwischen 184,1 und 184,8. Diesen Zahlen kann aber kein besonderer Wert beigemessen werden, da Verluste durch Sublimation des Oxydes bei den Versuchen unvermeidlich waren. Die Okklusion von Wasserstoff durch metallisches Wolfram kann keinen erheblichen Fehler bei Atomgewichtsbestimmungen verursachen. Auch durch Analyse des Oxychlorids, sowie durch Abscheidung von Silber durch Wolfram in ammoniakalischer Lösung konnten keine brauchbare Zahlen für das Atomgewicht erhalten werden. Auch die durch Analyse des Baryummetawolframates berechneten Atomgewichte zeigten große Schwankungen. Die gewöhnlich angegebene Formel für die Verbindung $BaW_4O_{13} + 9\,H_2O$ wird bestätigt. Aus den zahlreichen Bestimmungen ergibt sich, daß dem Atomgewichte des Wolframs am nächsten die Zahl 184 entspricht. *Dz.*

Ed. Defacqz. Über zwei Wolframchlorobromide[1]). — Bei der Einwirkung von 10 bis 15 ccm flüssigem Bromwasserstoff auf 5 g Wolframhexachlorid bei 60 bis 70° im Rohre während drei bis vier Stunden entsteht das Wolframchlorobromid, $WCl_6 . 3\,WBr_6$. Dasselbe besteht aus olivengrünen Kristallen vom Schmelzp. 232°, löslich in absolutem Alkohol mit ponceauroter Farbe, ferner löslich in wasserfreiem Äther, Benzol, Glycerin, Schwefelkohlenstoff, in warmem Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Terpentinöl. An der Luft zieht die Substanz Wasser an und es hinterbleibt schließlich eine dicke, gelbgrüne Paste von unvollständig oxydierter Wolframsäure. Durch Wasser wird das Chlorbromid rasch zersetzt unter Bildung eines gelbgrünen Niederschlages von Wolframsäure und Freiwerden von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure. Die reduzierende Wirkung von Wasserstoff auf die Substanz beginnt bei 200°. Chlor wirkt bei über 200° unter

[1]) Compt. rend. 129, 515—517.

Bromabspaltung ein, Sauerstoff bildet zunächst Oxychlorid und Oxybromid, dann bei 300° Wolframsäure. Wasserdampf wirkt auf die Substanz bei 200° sehr energisch unter Bildung von Wolframsäure. 40 proz. Fluorwasserstoffsäure löst das Chlorobromid vollständig, Salzsäure von 22° Bé erzeugt einen geringen Niederschlag von Wolframsäure, Bromwasserstoff gibt bei 200° ein Pentabromid, Jodwasserstoff bei 350° ein Dijodid. Schwefelwasserstoffgas wirkt unter Bildung des Disulfids bei 300° ein. Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen das Chlorbromid unter Abscheidung von Wolframsäure; gelöste oder schmelzende Alkalien, Kaliumbisulfat und die Oxydationsmittel wirken heftig ein. Läßt man die flüssige Bromwasserstoffsäure bei 15° auf Wolframhexachlorid einwirken, so erhält man das Wolframchlorobromid, $WCl_6 . WBr_6$, in olivengrünen Kristallen von ganz ähnlichen Eigenschaften wie das erste Chlorobromid. *Dz.*

Ed. Defacqz. Über das Wolframdisulfid [1]. — Das Wolframdisulfid ist bereits von verschiedenen Forschern dargestellt worden. Verfasser erhält dasselbe durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Wolframhexachlorid, $WoCl_6$, bei Temperaturen von 375 bis 550°, sowie auch durch Erhitzen auf Rotglut eines Gemenges von 138 Tln. trockenem, reinem Kaliumcarbonat, 558 Tln. Schwefel und 464 Tln. WoO_3 im Perrotschen Ofen. Nach der ersten Darstellungsart wird das Disulfid, WoS_2, in schwarzen Schuppen erhalten, die dem Glase fest anhaften, nach der zweiten Methode in kleinen Kristallen, welche in Wasser unlöslich sind, mit der Dichte 7,5 bei 10°. Beim Erhitzen verbrennt das Disulfid, bei Luftabschluß ist es dagegen sehr beständig und kann ohne Veränderung bis zur Temperatur der Erweichung des Porzellans erhitzt werden. Im elektrischen Ofen erhitzt verliert das Sulfid Schwefel, ohne zu schmelzen. Durch Wasserstoff wird es bei 600° noch nicht reduziert; die Reaktion beginnt erst bei 800°. Fluor gibt bei gewöhnlicher Temperatur unter Erglühen ein Fluorid, Chlor bei 400° das Hexachlorid, Brom erst bei 700° schwierig eine schwefelhaltige Verbindung. Gasförmige, sowie wässerige Salzsäure, ferner Flußsäure und Salpetersäure wirken auf das Sulfid nicht ein. Das Sulfid wird aber durch ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure, sowie durch Behandlung mit schmelzenden Alkalien oder Alkalicarbonaten in Lösung gebracht. *Dz.*

---

[1]) Compt. rend. **128**, 609—611.

Molybdän.

Marcel Guichard. Über das Molybdändioxyd [1]). — In einer früheren Mitteilung [2]) hat Verfasser im Gegensatze zu anderen Angaben festgestellt, daß bei der Reduktion des Molybdäntrioxydes oder Molybdänsäureanhydrides durch Wasserstoff intermediär Oxyde von den Formeln Mo_5O_{12}, Mo_2O_5, Mo_3O_8, $3\,MoO_2 . 2\,MoO_3$, MoO_2, MoO_3, $MoO_2 . 2\,MoO_3$ nicht entstehen, sondern das braune, wasserfreie Bioxyd erhalten wird. Zu demselben Oxyd kommt nun der Verfasser bei der Einwirkung von Molybdänsäureanhydrid auf Ammoniummolybdat und bei der Elektrolyse von geschmolzenem Molybdänsäureanhydrid. Ein Molybdänoxyd mit einer Zusammensetzung, welche zwischen den Formeln der Oxyde MoO_2 und MoO_3 liegt, existiert demnach nicht. *Dz.*

G. Marchetti. Über das hydrierte blaue Molybdänoxyd [3]). — Bisher kannte man das blaue Molybdänoxyd bloß im kolloidalen Zustande und seine Formel Mo_3O_8 war von Muthmann aus der Sauerstoffabsorption seiner Lösung berechnet. Zur Darstellung des Oxydes löst man metallisches Molybdän in Königswasser auf, verjagt durch Eindampfen die überschüssige Salpetersäure, indem man mit zunehmender Konzentration successive konzentrierte Salpetersäure zusetzt. Man dampft dann ein, bis sich auf der Oberfläche Krüstchen bilden, fügt dann das gleiche Volumen zu, filtriert von einem event. gebildeten Niederschlage von Molybdänsäure ab und reduziert mit dem elektrischen Strome. Die Flüssigkeit nimmt zuerst eine grünliche Färbung an und wird dann intensiv blau. Nach etwa zwei bis drei Stunden wird der gebildete kristallinische Niederschlag vor der Pumpe abgesaugt und zwischen Fließpapier getrocknet und stellt ein kristallinisches, glänzendes, fast schwarzes Pulver dar, das, noch feiner pulverisiert, intensiv blau erscheint. Man kann 2 bis 3 mm große Kristalle erhalten, wenn man die Mutterlauge im Vakuum konzentriert. Wie Bartalini feststellte, gehören die Kristalle dem triklinen System an; sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich und färben die Lösung so intensiv blau, daß dieselbe auch in ganz dünnen Schichten undurchsichtig ist. Fügt man zu einer konzentrierten Lösung Chlorammonium zu, so scheidet sich nach

[1]) Compt. rend. 129, 722—725; Bull. soc. chim. [3] 21, 1043—1046. — [2]) JB. f. 1897, S. 896. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 391—393.

einiger Zeit das kristallinische Oxyd ab, die Flüssigkeit bleibt aber noch intensiv blau gefärbt. Die Analysenresultate führten zu der Formel $Mo_3O_8 + 5 H_2O$. Die kryoskopischen Bestimmungen beweisen, daß das Molekül des Oxydes in wässeriger Lösung weder in Ionen gespalten noch polymerisiert ist. *Dz.*

Clarence Ebaugh und Edgar F. Smith. Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Molybdänsäure [1]). — Bei der Einwirkung einer konzentrierten Lösung von Molybdänsäure wird die Flüssigkeit anfangs gelb, später braun gefärbt. Wurde die Flüssigkeit verdünnt verwendet, so wurde keine Farbenänderung in der Kälte wahrgenommen, während beim Erwärmen eine tiefblaue Färbung auftrat. Es wurde nun eine 1 proz. Lösung von unterphosphoriger Säure auf eine siedende $^1/_{10}$-Normallösung von Ammonmolybdat zur Einwirkung gebracht und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in der Kälte mit Permanganat zurücktitriert. Es findet Reduktion der Molybdänsäure zu Mo_2O_5 statt, doch läßt sich die Reaktion für eine quantitative Bestimmung nicht verwenden. *Dz.*

Marcel Guichard. Über das Molybdänbisulfid [2]). — Mittels keiner der bekannten Methoden kann man größere Quantitäten des reinen Molybdänbisulfides leicht erhalten. Verfasser stellt das *kristallisierte* Bisulfid in folgender Weise her: 150 g Kaliumcarbonat, 310 g Schwefel und 200 g des durch Calcinieren von reinem Ammonmolybdat erhaltenen Molybdändioxydes werden eine halbe Stunde im Perrotschen Ofen erhitzt und das erhaltene Produkt mit Wasser behandelt. Dabei geht Kaliumpolysulfid in Lösung, während ungefähr 80 g Molybdänbisulfid zurückbleiben. Das *amorphe* Bisulfid erhält man beim Erhitzen von 50 g kristallisiertem, feingepulvertem Ammoniummolybdat mit 100 g Schwefel und Ruß während einer Stunde im Perrotschen Ofen. Das erhaltene, noch sauerstoffhaltige Produkt wird nochmals mit Schwefel erhitzt. Die Dichte des kristallisierten Bisulfides ist 4,80, die des amorphen 4,88 bei 15°. Phosphor wirkt auf das Bisulfid bei Glasschmelzhitze nicht ein. Wasserstoff beginnt auf das kristallisierte Bisulfid vor Rotglut einzuwirken. Die Reduktion scheint ohne Zwischenbildung von Sulfür bis zum Metall zu erfolgen. Wird das Molybdänbisulfid im elektrischen Lichtbogen erhitzt, so wird ein kristallinisches Molybdänsesquisulfid erhalten, welches weiter untersucht werden soll. *Dz.*

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 384—386. — [2]) Compt. rend. 129, 1239—1242.

Harry Brearly. Über die Analyse von Molybdänverbindungen [1]). [Fortsetzung] [2]). — II. *Trennungen von Molybdän.* Da Molybdän in der Natur häufig als Sulfid vorkommt, ist die Bestimmung bei Gegenwart von Schwefelsäure wichtig. Die Untersuchung ergab, daß bei Vorhandensein von Schwefelsäure, die auch zum Teil als freie Säure vorhanden sein kann, richtige Resultate erhalten werden können, wenn man der zum Kochen erhitzten Molybdänlösung heiße, überschüssige Lösung von Bleiacetat und etwa 30 ccm konzentrierte Ammoniumacetatlösung zusetzt. Baryum kann neben Molybdän als Sulfat in salzsaurer Lösung gefällt werden. Die Fällung von Strontium- und Calciummolybdat wird bei Gegenwart von Salzsäure und Natriumacetat verhindert, während die entsprechenden Molybdate sich in neutraler Lösung bilden. Diese Arbeitsweise ist auch bei Gegenwart von Arsen, Cadmium, Aluminium und Uran einzuhalten. Bleimolybdat kann auch in der Hitze gefällt werden bei Gegenwart von 0,5 g gelöster Kieselsäure; durch Lösung, Filtration und nochmalige Fällung kann die Kieselsäure getrennt werden. Die Trennung von Eisen erfolgt durch Behandlung mit Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat. Von Chrom kann durch wiederholte Behandlung mit Natronlauge eine Trennung durchgeführt werden. Wird die Fällung des Bleimolybdates in saurer Lösung vorgenommen, so ist das niedergeschlagene Chrom durch Lösen in Salzsäure und Zusatz von Natronlauge zu entfernen. Bei der Bestimmung des Molybdäns bei Gegenwart von Phosphorsäure könnte sowohl Bleiphosphat als auch Phosphormolybdat zur Abscheidung gelangen. Die wässerige Lösung der Phosphate und Molybdate wird mit soviel Salzsäure versetzt, daß durch Bleiacetat kein Niederschlag entsteht und dann zu einer erhitzten Lösung von Ammonacetat zufließen gelassen, welche mit 10 bis 15 g Ammoniumchlorid versetzt ist. Durch wiederholte Fällung bringt man etwaige Phosphorsäure noch weg. Bei Gegenwart von nur 1 bis 2 Proz. Phosphor genügt es, die Bildung von Phosphormolybdat zu fördern und den berechneten Gehalt an Phosphorsäure als Bleiphosphat in Abrechnung zu bringen. Statt im gefällten Ammonphosphatmolybdat das Molybdän volumetrisch mittels Permanganat zu bestimmen, schlägt der Verfasser die gewichtsanalytische Bestimmung als Bleimolybdat vor. Die Fällung von Bleimolybdat gibt aus salzsaurer Lösung bei überschüssigem Bleiacetat gut überein-

[1]) Chem. News 79, 2—5, 14—15. — [2]) Daselbst 78, 205; JB. f. 1898, S. 730.

stimmende Resultate, wenn die Salzsäure durch Ammoniumacetat abgestumpft wird. Erscheint der Niederschlag in schlecht filtrierbarer Form, so setzt man vorher Ammonchlorid zu. *Dz.*

Uran.

C. Friedel und E. Cumenge. Über eine neue Mineralart, den Carnotit[1]). — Dieses Uranmineral wurde in der Grafschaft Montrose, Colorado, gefunden, wo dasselbe Vertiefungen an der Oberfläche eines Sandsteines ausfüllt. Die leicht zerreibliche, körnige Substanz zeigt auch bei stark mikroskopischer Vergrößerung keinerlei Kristallumrisse, hingegen aber eine deutliche Einwirkung auf das polarisierte Licht. Der Carnotit kann mittels verdünnter Salz- oder Salpetersäure leicht von dem 60 Proz. der gesamten Masse betragenden Quarzsand getrennt werden. Er besteht aus U_2O_3, N_2O_5 und K_2O, außerdem enthält er in geringeren Mengen Cu, Pb, Ba und in Spuren Bi und nach Curies Methode nachgewiesenes Radium und Polonium. Verfasser beschreibt näher den für die quantitative Analyse eingehaltenen Gang. Die Analysen ergaben für die Substanz eine Zusammensetzung gemäß der Formel $2U_2O_3 . V_2O_5 . K_2O . 3H_2O$. *Dz.*

A. Stavenhagen. Herstellung von Molybdän und Uran mit Hilfe von flüssiger Luft[2]). — In derselben Weise wie beim Wolfram (siehe diesen JB., S. 722) wurde die Darstellung von Molybdän und Uran durchgeführt. Die Ausbeute beim Molybdän war wegen der Flüchtigkeit der Molybdänsäure keine günstige, während beim Uran sehr günstige Ausbeuten erhalten wurden. Ein Gemisch von Uransäure und Aluminium ließ sich sehr schwer entzünden und verglimmte langsam, während bei Anwendung von flüssiger Luft die Reaktion eine sehr energische war und ein gut durchschmolzener Regulus erhalten wurde. Das dargestellte Molybdän und Uran sollen weiter untersucht werden. *Dz.*

Kurt Dittrich. Die Uranylsalze vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet[3]). — Das Uran, das Element mit dem höchsten Atomgewichte, zeichnet sich dadurch aus, daß sein Kation, wie schon Hittorf zeigte, nicht das Metall allein, sondern eine Sauerstoffverbindung desselben ist. Verfasser untersuchte auf Veranlassung von W. Ostwald die Uranylsalze in

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 532—534. — [2]) Ber. 32, 3065. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 449—490.

bezug auf ihre Leitfähigkeiten und ihre Komplexitätsverhältnisse. In der Einleitung werden die bisher vorhandenen, physikalisch-chemischen Arbeiten über die Uranylsalze kurz besprochen, hierauf die Darstellung der hier verwendeten Salze und die Versuchsanordnung beschrieben. Es wurde die Leitfähigkeit von Uranylnitrat, -chlorid, -sulfat, -format, -acetat, -propionat, -glycolat, -lactat, ferner des Uranylmono-, di-, -trichloracetats, -oxalats, -tartrats, -citrats, -benzoats, -salicylats und -pikrats bestimmt. Es ergab sich, daß die Leitfähigkeiten der Salze der starken Säuren bedeutend größer sind als die der schwachen Säuren. Die Leitfähigkeiten der Uranylsalze nehmen also mit der Stärke der Säure zu und gehen mit den Affinitätsgrößen ihrer Säuren parallel. Es ist dies durch die geringe Dissoziation der Salze bedingt; außerdem sind die Salze namentlich der schwachen Säuren, wenn auch in nicht beträchtlichem Maße, hydrolytisch gespalten. Die Gefrierpunktserniedrigungen ergaben beim Nitrat und Chlorid, daß dieselben sehr stark und in gleicher Weise dissoziiert sind. Beim Sulfat sowohl als beim Acetat und Tartrat weist die sehr geringe Gefrierpunktserniedrigung auf komplexe Moleküle und Doppelmoleküle hin. Als Wanderungsgeschwindigkeit des Kations $^1/_2 UO_2$ ergab sich bei Nitratlösungen der Wert 56 bei 25°. Beim Vermischen von Uranylnitrat mit Natriumsalzen schwacher Säuren verschwinden, wie die Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben, Ionen, was auf den Übergang des stark dissoziierten Nitrats in die wenig dissoziierten Salze der schwachen Säuren zurückgeführt werden kann. Außerdem findet aber auch die Bildung komplexer Salze statt, und zwar in um so stärkerem Maße, je schwächer die Säure ist. Mit stark dissoziierten Säuren gibt das Uran keine komplexen Verbindungen. Die Bildung von solchen konnte auch durch Überführungsversuche und Löslichkeitsbestimmungen nachgewiesen werden. Das Natriumsalz der komplexen Uranyloxalsäure hat die Formel $Na_2UO_2(C_2O_4)_2$. Bei den reinen Uranylsalzen wanderte das Uran an die Kathode und wurde dort als das gelbe Uranylhydroxyd, oder als violettes Uranyloxyduloxydhydrat abgeschieden. Bei Zusatz von Natriumsalzen der Essigsäure (in konzentrierter Lösung), dann der Propionsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure zu den entsprechenden Uranylsalzen geht das Uranyl zur Anode. Bei Zusatz von Natriumoxalat zu einer gesättigten Uranyloxalatlösung nimmt die Löslichkeit des letzteren Salzes zu. Es beweist dies, daß sich das Uranyloxalat mit dem Natriumoxalat zu einem komplexen Ion vereinigt. Aus den Wärmetönungen geht hervor, daß beim Ver-

mischen von Uranylnitrat mit den Natriumsalzen der organischen Säuren eine mehr oder weniger starke endotherme Reaktion stattfindet. Bei Zusatz von Natriumoxalat findet eine exotherme Reaktion statt. *Dz.*

Arthur Rosenheim und Hermann Lienau. Über Alkaliuranyloxalate [1]). — Zur Darstellung der *komplexen Uranyloxalate* wurden die Lösungen der sauren Alkalioxalate mit Urantrioxyd gekocht, filtriert, eingedampft und abgekühlt. Von Kaliumuranyloxalaten wurden dargestellt die Salze: $K_2O . 2 UO_3 . 3 C_2O_3 . 4 H_2O$ und $K_2O . UO_3 . 2 C_2O_3 . 3^1/_2 H_2O$. Ferner wurde Uranyloxalat $UO_3 . C_2O_3 . 3 H_2O$ dargestellt; dagegen gelang es nicht, das von Ebelmen beschriebene Salz, $3 K_2O . 2 UO_3 . 5 C_2O_3 . 10 H_2O$, zu gewinnen. Es wurden ferner dargestellt: Natriumuranyloxalat, $Na_2O . UO_3 . C_2O_3 . 4 H_2O$, Ammoniumuranyloxalat, $(NH_4)_2O . UO_3 . 2 C_2O_3 . 2 H_2O$, Cäsiumuranyloxalat, $Cs_2O . 2 UO_3 . 3 C_2O_3$, und Lithiumuranyloxalat, $Li_2O . UO_3 . 2 C_2O_3 . 4^1/_2 H_2O$. Bei der Darstellung des letzteren Salzes entstand als Nebenprodukt basisches Uranyloxalat, $2 UO_3 . C_2O_3 . 7 H_2O$. Die äquivalente Leitfähigkeit nimmt für das Natriumsalz zwischen den Verdünnungen 32 und 1024 um 24,8 zu, entsprechend dem Verhalten eines neutralen Salzes einer zweibasischen Säure. Die Alkalisalze setzen sich in ihren Lösungen mit Erdalkalisalzen unter Ausscheidung der komplexen Erdalkaliuranyloxalate um. So wurde das Baryumuranyloxalat, $BaO . UO_3 . 2 C_2O_3 . 10 H_2O$, als wenig löslicher Körper gewonnen, dem aber immer Baryumoxalat beigemengt war. Die dem Natriumsalz entsprechende freie Säure konnte nicht dargestellt werden; es entstand bei den Versuchen nur Uranyloxalat, $UO_2 . C_2O_4$. Das Kalium- und das Cäsiumsalz faßt Verfasser als Doppelsalz dieser Verbindung mit dem Normalsalze, $R_2O . UO_3 . 2 C_2O_3$, auf. *Bdl.*

J. Aloy. Über die Doppelchloride und -bromide des Urans [2]). — Das Uranchlorid, UCl_4, und das Uranbromid, UBr_4, zeigt große Neigung, sich mit den Chloriden bezw. Bromiden anderer Metalle zu vereinigen. Die einzige derartige, bisher bekannte Doppelverbindung ist das Doppelchlorid von Uran und Natrium, $UCl_4 . 2 NaCl$, welches von Moissan [3]) durch Einwirkung der Dämpfe von Uranchlorid auf zur Rotglut erhitztes, geschmolzenes Natriumchlorid hergestellt wurde. In ähnlicher Weise stellte Verfasser durch Einwirkung von Chlor auf Urancarbid und Leiten

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 284—290. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 264—266. — [3]) JB. f. 1896, S. 606.

des gebildeten Uranchlorürs über Kaliumchlorid bezw. Lithiumchlorid die Doppelchloride $UCl_4 . 2KCl$ und $UCl_4 . 2LiCl$ dar. Frisch dargestellt sind diese Salze von hellgrüner Farbe, werden aber an der Luft dunkelgrün. Auch mit den Erdalkalichloriden entstehen Doppelchloride von der Zusammensetzung $UCl_4 . M''Cl_2$, in welcher Formel das zweiwertige Metall Baryum, Strontium und Calcium sein kann. Dieselben sind von dunklerer Farbe als die Alkalichloriddoppelverbindungen. Wird das bei der Einwirkung von Brom auf ein Gemisch von gleichen Teilen Uranoxyd und Kohlenstoff bei Rotglut erhaltene Uranbromür über ebenfalls auf Rotglut erhitztes Alkalibromid geleitet, so erhält man die Doppelbromide $UBr_4 . 2KBr$ und $UBr_4 . 2NaBr$ als dunkelgrün gefärbte Kristalle. Auch die Doppelverbindungen mit den Bromiden des Calciums, Baryums, Strontiums wurden dargestellt. Wird ein trockener Chlorstrom über schwach erhitztes Uranoxydul geleitet, so entsteht Uranylchlorid. Wird die Temperatur erhöht, so daß eine vollständige Umwandlung des Oxyduls in das Uranylchlorid stattfindet und dieses über Alkalichlorid geleitet, so erhält man goldgelbe, schmelzbare Verbindungen, die noch weiter untersucht werden sollen. *Ds.*

J. Aloy. Über verschiedene Uranverbindungen[1]. — Das auf trockenem Wege hergestellte Uranoxydul, UO_2, ist in verdünnten Säuren unlöslich, kann also nicht zur Herstellung der Uranoverbindungen verwendet werden. Bei Einwirkung von Alkalisulfatlösung auf Uransulfat geht dieses in der Kälte langsam, rasch in der Wärme, in Uranohydrat, $UO_2 . 2H_2O$, über. Dieses kann längere Zeit an der Luft unverändert aufbewahrt werden und wird beim Erhitzen quantitativ in grünes Uranoxyd verwandelt. Das Oxydulhydrat löst sich leicht in verdünnten Säuren zu den betreffenden Uransalzen. *Uranchlorür* wird durch Belichtung einer salzsauren Lösung des Uranhydrats in Gegenwart geringer Mengen gewisser organischer Substanzen, insbesondere von Alkohol, erhalten. Dabei entsteht gleichzeitig Aldehyd. Durch Fällung mit Äther kann das Chlorür in kristallisierter Form erhalten werden. Das *Uranoxychlorür*, $UCl_4 . 5UO_2 . 10H_2O$, bildet sich bei Einwirkung von frisch gefälltem Uranohydrat auf eine luftfreie, wässerige Lösung von Uranchlorür als schwarzer Niederschlag. Durch doppelte Umsetzung mit Chlorür erhält man die verschiedenen unlöslichen Uransalze. Das *kristallisierte Uran-*

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 613—616.

oxalat, $U(CO_2)_4 . 6 H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Oxalsäurelösung auf Uranhydrat oder bei Einwirkung von Oxalsäurelösung auf in Schwefel gelöstes Uranhydrat. Es wird in Form von weißen Prismen mit schwachem, grünem Stich erhalten. Das *Uranoarseniat* wurde in der Weise hergestellt, daß das frisch gefällte Uranoxydulhydrat in eine verdünnte, kalte Lösung von Arsensäure gebracht wurde. Es scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur schwach grün gefärbte Nadeln aus, welche in Wasser unlöslich, löslich in einem Überschusse von Arsensäure sind. Nach der Analyse kommt der Verbindung die Formel $(AsO_4)_2UH_2 . 2H_2O$ zu. *Ds.*

Zink. Cadmium.

Hermann S. Schultze. Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink[1]). — Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink nach R. Lorenz tritt eine Wasserstoffentwickelung und zugleich Abscheidung einer blaugrauen Substanz ein. Lorenz erklärte die Wasserstoffentwickelung durch einen Wassergehalt des geschmolzenen Chlorzinks, während er die zweite Erscheinung nicht weiter verfolgte. Die blaugraue Substanz wird bei der Elektrolyse sowohl von den unreinen als von den reinsten Handelssorten von Chlorzink gebildet; in einigen Fällen tritt sie jedoch nicht ein. Verfasser fand, daß die positive Kohlenelektrode keine Schuld an der Verdünnung der erwähnten Substanz tragen konnte, es ergab sich, daß bei der Elektrolyse eines wasserhaltigen Chlorzinks alles im Anfang abgeschiedene Zink dazu benutzt wird, das vorhandene Wasser unter Bildung von Zinkoxyd zu zersetzen; im Anfang der Reaktion bildet sich reines Zinkoxyd, später geht fein verteiltes Zink in den Niederschlag über und die Farbe geht dabei von Weiß durch Braun in Blaugrau über. — Im Handel findet sich auch reinstes Chlorzink, welches bei der Elektrolyse keine Zinkoxydbildung zeigt; dies erklärt sich dadurch, daß dieses Präparat Salzsäure anstatt Wasser enthält. Die Zinkoxydbildung kann demnach vermieden werden, indem man durch Eindampfen der Zinkchloridlösung zur Trockne und Zusatz von überschüssiger Salzsäure alles Wasser durch Salzsäure ersetzt und zuletzt die Masse schmilzt. Die Elektrolyse verläuft dann ohne Schwierigkeit. Das abgeschiedene Zink besitzt, wenn man nach der vom Verfasser angegebenen Methode arbeitet, eine überaus blanke und

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 323—332.

spiegelnde Oberfläche; es erstarrt in prachtvollen, glänzenden, sechsseitigen Kristallflächen. *Cr.*

W. Hentschel und P. W. Hofmann. Elektrolytische Gewinnung von Zink. [D. R.-P. Nr. 104110][1]). — Die seitherigen Bemühungen zur elektrolytischen Gewinnung von Zink, besonders aus Abbränden, haben keine Erfolge gehabt. Einen maßgebenden Fortschritt hätte das auf Elektrolyse von Chlorzinklösung unter Anwendung löslicher Eisenanoden beruhende Verfahren gebracht, wenn es wirklich nach diesem möglich wäre, ein eisenfreies Zink zu gewinnen. In Wirklichkeit ist das elektrochemische Verhalten der beiden Metalle so ähnlich, daß jener Effekt auch nicht annähernd erreicht wird. Dies gelingt indessen, wenn man die Elektrolyse in zwei getrennten Bädern vornimmt. Der mit unlöslicher Anode arbeitenden Fällungszelle für die Zinklösung wird eine Zelle mit Eisenanode (in Eisenchlorür) vorgeschaltet, in deren Kathodenraum das in der Zinkfällungszelle entwickelte Chlor, um hier depolarisierend zu wirken, geleitet wird. *Op.*

C. Hoepfner. Elektrolytische Gewinnung von Metallen, insbesondere Zink. [D. R.-P. Nr. 101177][2]). — In einem Bade mit geeigneten Membranen werden Kathode wie Anode, welch letztere aus Blei oder Bleilegierungen oder Schwefelblei bestehen, von erwärmter Chlorzinklösung umspült. An den Kathoden wird Zink niedergeschlagen, während an den Anoden Chlorblei entsteht. Um zu verhindern, daß das Chlorblei zu den Kathoden diffundiert und sich an demselben nunmehr Blei statt Zink niederschlägt, läßt man jetzt zu den Kathoden Zinksulfat- oder -sulfitlösung oder eine beliebig gemischte Lösung (Chromate, Phosphate) fließen, welche ein Durchtreten des Chlorbleies durch die Membran verhindert, weil sich ein unlösliches Bleisalz bildet. Die von den Anoden abfließende chlorbleihaltige Chlorzinklauge mischt sich außerhalb des Bades in besonderem Gefäße mit der von den Kathoden abfließenden sulfathaltigen Chlorzinklauge, wobei unter Ausfällung von Bleisulfat Chlorzink regeneriert wird. — Die Vorteile des Verfahrens bestehen darin, daß erstens die so leicht erhältlichen Sulfat- oder Sulfitlösungen der Metalle zur Elektrolyse kommen, zweitens darin, daß durch Anwendung löslicher Anoden die zur Zersetzung erforderliche Polspannung um 1,5 bis 2 Volt erniedrigen, wobei die erzeugten Oxydationsprodukte entweder ein wertvolles Produkt darstellen

---

[1]) Patentbl. 20, 760. — [2]) Daselbst, S. 156.

oder leicht zu Metall regenerierbar sind, drittens, daß trotz Anwendung löslicher Anoden eine Verunreinigung des Kathodenniederschlages vermieden wird, indem sie vorher ausgefällt wird. Statt des Chlorzinks können an den Anoden beliebig andere Salze zur Verwendung kommen, in welchen das Anodenmaterial löslich ist, z. B. Nitrate oder Acetate; auch kann die Ausfällung des Anodenmaterials in oder außer dem Gefäß erfolgen. *Op.*

Wilhelm Buddëus. Verfahren zur Fällung von Zink durch Schwefelwasserstoff. [D. R.-P. Nr. 104109][1]. — Um mittels Schwefelwasserstoff aus Laugen, die neben Zink, Eisen als Oxydul, sowie Kobalt und Nickel in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung enthalten, das Zink als Schwefelzink vollständig auszufällen, werden der Lauge während des Einleitens des Schwefelwasserstoffs Stoffe, wie gepulverter Kalkstein, Dolomit oder dergl. zugesetzt, welche die durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in der Lauge entstehende, die vollständige Ausfällung des Zinks hindernde freie Säure zu binden vermögen. *Op.*

Herbert E. Davies. Einwirkung von Wasser auf Zink und verzinktes Eisen[2]. — Reinstes Zink wird von destilliertem Wasser in 24 Stunden augenscheinlich angegriffen; nur wenn dem frisch ausgekochten Wasser jede Möglichkeit, Luft aufzunehmen, genommen wird, bleibt das Zink unverändert. An der Luft bedeckt sich Zink in destilliertem Wasser mit $ZnCO_3 . 2ZnO . 3H_2O$, welches einen weißen Niederschlag bildet. Zink wird von jeder Art Wasser angegriffen, am wenigsten von Regenwasser; eine mäßige Härte des Wassers vergrößert die Einwirkung, sehr hohe Härte hindert sie nicht und die Einwirkung geht durch die gebildete Oxydschicht weiter. — Anwesende Salpetersäure wird zu Ammoniak reduziert. — Ob zinkhaltiges Wasser gesundheitsschädlich wirkt, ist noch eine offene Frage. Noch schneller als Zink wird verzinktes Eisen angegriffen. Während man früher die Bildung von Ammoniak aus Salpetersäure, namentlich in den Kalkquellen von Kent, auf Bakterientätigkeiten zurückführte, dürfte der wirkliche Grund hierfür die Leitung durch verzinktes Eisenrohr sein. *Cr.*

Emil Riederer. Elektrolytische Bestimmung von Zink bei Gegenwart von Mangan[3]. — Die Trennung erfolgt in einer Lösung, welche 0,5 g Zinksulfat, 5 g Ammoniumlactat, 0,75 g

[1]) Patentbl. 20, 760. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 102—105. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 789.

Milchsäure und 2 g Ammoniumsulfat enthält. Stromdichte: 0,20 bis 0,26 Amp. für 100 ccm, 15 bis 26°, 4 Volt in 4 bis 5½ Stunden. Das Zink scheidet sich weniger gut haftend aus, wenn die Temperatur 28° bei einer Stromdichte von 0,30 Amp. übersteigt; man erhält dann auch MnO_2 an der Anode. Die Resultate stimmen bis auf 0,1 Proz. *Cr.*

E. Jensch. Zur Bestimmung des Zinks in tonerdehaltigen Erzen [1]. — Bei der Zinkbestimmung in Erzen und vorheriger Abscheidung von Eisen, Aluminium und Mangan durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd reißt der Niederschlag nicht Zink mit nieder, wenn nur Eisen anwesend ist, ebenso nicht bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mangan, wenn die Fällung sehr rasch erfolgt. Geht die Fällung langsam vor, können bis 1,5 Proz. Zink mit in den Niederschlag gehen, doch lassen sie sich durch eine wiederholte Fällung leicht entfernen. Wenn neben Eisen größere Mengen von Aluminium vorhanden sind, dann gehen erhebliche Mengen von Zink in den Niederschlag und können nur durch zweimal wiederholte Fällung entfernt werden. Ist auch Mangan anwesend, muß die Fällung mehrmals wiederholt werden, um einen zinkfreien Niederschlag zu erhalten. Demnach ist das Mitniederreißen von Zink vorwiegend dem größeren Tonerdegehalt zuzuschreiben. *Cr.*

Pouget. Über die volumetrische Bestimmung des Zinks [2]. — Die Bestimmung wird in der Weise ausgeführt, daß man für je 0,1 g Zink zur sauren Zinklösung 20 ccm einer 10 proz. Natriumacetatlösung, dann tropfenweise Ammoniakwasser bis zur bleibenden Trübung und darauf überschüssiges, gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser (100 ccm für je 0,1 g Zink) fügt. Durch dreiviertelstündiges Kochen wird der Überschuß von Schwefelwasserstoff entfernt; man fügt dann nach dem Erkalten Jodlösung hinzu. Diese reagiert mit dem Zinksulfid, indem Jodzink und freier Schwefel gebildet werden. Nach einigen Minuten titriert man den Jodüberschuß mit Thiosulfat zurück und berechnet die Zinkmenge nach der Gleichung $ZnS + J_2 = ZnJ_2 + S$. *Cr.*

A. C. Langmuir. Eine neue Methode zur Bestimmung des Zinks [3]. — In den vereinigten Staaten ist die Fällung des Zinks als Carbonat in der Gewichtsanalyse durch die Fällung als Phosphat verdrängt. Zur Überführung von Schwefelzink in eine

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 465—467. — [2] Compt. rend. 129, 45—47. — [3] Amer. Chem. Soc. J. 21, 115—118.

wägbare Form löst Verfasser es zuerst in Salpetersäure, da die Überführung in Schwefelzink oder Zinkoxyd durch Glühen nicht fehlerfrei ist. Die salpetersaure Lösung wird eingedampft und der Rest in einer Platinschale zu Zinkoxyd geglüht. Aus einer Lösung von $^1/_2$ bis 1 g Zinkerz fällt man die Schwermetalle in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, das Eisen und Mangan durch Ammoniak und Brom, befreit den Niederschlag der letzteren von Zink durch doppelte Fällung, vereinigt die Filtrate, wenn das Erz frei von Kalk und Magnesia ist, fügt Salpetersäure hinzu und dampft ein; schließlich wird in einer Platinschale zu Zinkoxyd geglüht. Bei erheblichen Mengen von Kalk und Magnesia sind diese im gewogenen Zinkoxyd zu bestimmen. — Verfasser gibt auch den Gang der Analyse von Zinklegierungen und Zink an. *Cr.*

Martha Austin. Über Bestimmung des Zinks und Cadmiums als Pyrophosphate. Vergl. diesen JB., S. 601. *Bdl.*

E. Döhler. Studien über die Trennung von Nickel und Zink [1]). — Durch Titrieren von Zink mit Schwefelnatrium in nickelhaltigen Erzen werden nicht richtige Resultate erhalten. Die Trennung von Zink und Nickel in essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von 20 ccm Essigsäure ist sehr unvollständig, indem der größte Teil des Nickels mit ausfällt; erst bei Anwendung von 40 ccm Essigsäure ist das Schwefelzink nickelfrei. Wendet man statt Essigsäure und Natriumacetat 5 ccm Ameisensäure und 0,2 g Natriumformiat an, so wird das Schwefelzink völlig rein ausgefällt; doppelte Fällung ist dabei überflüssig. Verfasser zieht dieses Verfahren entschieden vor. *Cr.*

A. Werner. Über Äthylendiamin- und Propylendiaminverbindungen des Zinks. Vergl. diesen JB., S. 309. *Bdl.*

R. Dietz. Löslichkeit von Zinkchlorid, Zinkbromid und Zinkjodid siehe diesen JB., S. 237. *Bdl.*

Robert Funk. Löslichkeit von Zinknitrat siehe diesen JB., S. 236. *Bdl.*

L. Ferrand. Über einige metallische Sulfophosphide. Bespricht auch Zinksulfophosphide. Vergl. diesen JB., S. 483. *Bdl.*

W. R. Lang und A. Rigaut. Über die Dissoziation des Hexammoniak-Cadmiumchlorids [2]). — Läßt man flüssiges

[1]) Chemikerzeit. 23, 399—400. — [2]) Compt. rend. 129, 294—296; Chem. Soc. J. 75, 883.

Ammoniak auf geschmolzenes, pulverisiertes Cadmiumchlorid einwirken, entsteht amorphes Hexammoniak-Cadmiumchlorid, $CdCl_2 . 6 NH_3$, welches bei Gegenwart eines Überschusses von flüssigem Ammoniak nach einigen Tagen kristallinisch wird. Beim Erhitzen auf 100° verliert es 4 Mol. Ammoniak und geht dabei in das *Diammoniakcadmiumchlorid* über, welches sich erst bei höherer Temperatur zersetzt. Eine Bestimmung der Dissoziationstension der Hexammoniakverbindung zeigt, daß diese nicht über 62° existieren kann. — Man erhält die wasserfreie Diammoniakverbindung durch Befeuchten von Cadmiumchlorid mit 20 proz. Ammoniakwasser oder durch Eindunsten einer ammoniakalischen Chlorcadmiumlösung über Kalk: erhitzt man diese Lösung über 50°, scheidet sich die gleiche Verbindung aus. — Wenn eine Lösung von Cadmiumchlorid in 20 proz. Ammoniakwasser bei 0° mit Ammoniakgas gesättigt wird, scheidet sich die Hexammoniakverbindung in kleinen, durchsichtigen Kristallen aus. *Cr.*

C. D. Ragland. Über einige Haloiddoppelsalze von Cadmium mit den Methylaminen und Tetramethylammonium [1]. — Cadmiumchlorid und Cadmiumjodid wurden durch Lösen des Metalles in den bezüglichen Säuren, Cadmiumbromid durch Erhitzen des Metalles in Bromdampf oder besser durch Lösen in Bromwasser und Sublimation des Produktes erhalten. Die Doppelsalze wurden durch Vermischen der Komponenten in konzentrierten Lösungen und in berechneter Menge dargestellt; die Mischung wurde mit der entsprechenden Säure angesäuert und im Vakuum über Schwefelsäure und Natron eingedunstet. Folgende Doppelsalze wurden untersucht: *2:1-Methylamin-Cadmiumchlorid*, $(NH_3 . CH_3)_2 . CdCl_4$. Tafelförmige, dem Selenit ähnliche Kristalle, vollkommen spaltbar parallel zur Tafelfläche und von faserigem Bruch. — *1:1-Methylamin-Cadmiumbromid*, $(NH_3 . CH_3)CdBr_3$, lange Prismen mit rechteckigen Enden. — *2:1-Methylamin-Cadmiumbromid*, $(NH_3 . CH_3)_2 CdBr_4$, tafelförmige, schlecht ausgebildete Kristalle. — Doppeljodide ließen sich nicht in reinem Zustande isolieren. — *1:1-Dimethylamin-Cadmiumchlorid*, $[NH_2(CH_3)_2]CdCl_3$, lange Prismen oder rhomboëdrische Prismen, die bei 180° sublimieren und bei 261 bis 262° unter Zersetzung schmelzen. — *1:2-Dimethylamin-Cadmiumchlorid*, $[NH_2(CH_3)_2]Cd_2Cl_5 + 2 H_2O$, bildet ähnliche prismatische Kristalle. — *3:2-Dimethylamin-Cadmiumchlorid*, $[NH_2(CH_3)_2]_3Cd_2Cl_7$, durchsichtige Prismen von recht-

[1]) Amer. Chem. J. 22, 417—434.

winkeligem Querschnitt. — *1:1-Dimethylamin-Cadmiumbromid*, $[NH_2(CH_3)_2]CdBr_3$, weiße Nadeln oder lange, dünne Prismen, — *2:1-Dimethylamin-Cadmiumbromid*, $[NH_2(CH_3)_2]_2CdBr_4$, tafelförmige Kristalle und rhomboëdrische Prismen. — *1:4-Dimethylamin-Cadmiumbromid*, $[NH_2(CH_3)_2]CdBr_9$, kurze, dicke, glänzende Kristalle. — *1:1-Dimethylamin-Cadmiumjodid*, $[NH_2(CH_3)_2].CdJ_3$, tafelförmige, kubische Kristalle. — *1:1-Trimethylamin-Cadmiumchlorid*, $[NH(CH_3)_3]CdCl_3$, weißer, kristallinischer, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag. — *3:2-Trimethylamin-Cadmiumchlorid*, Prismen mit schiefen Endigungen. — *1:1-Trimethylamin-Cadmiumbromid*, früher von Hjortdahl[1]) beschrieben. — *3:2-Trimethylamin-Cadmiumbromid*, $[NH(CH_3)_3]Cd_2Br_7$, durchsichtige, in Pyramiden endende Prismen. — *1:1-Trimethylamin-Cadmiumjodid*, $[NH(CH_3)_3]CdJ_3$, bildet jodkaliumähnliche Kuben. — *2:1-Trimethylamin-Cadmiumjodid*, $[NH(CH_3)_3]_2CdJ_4$, rhombische Prismen. — *1:1-Tetramethylammonium-Cadmiumchlorid*, $[N(CH_3)_4]CdCl_3$, hexagonale Prismen. — *1:1-Tetramethylammonium-Cadmiumbromid*, durchsichtige, hexagonale Prismen mit Pyramiden. — *2:1-Tetramethylammonium-Cadmiumbromid*, $[N(CH_3)_4]_2CdBr_4$, unvollständig ausgebildete, rhombische Prismen. — *1:1-Tetramethylammonium-Cadmiumjodid*, $[N(CH_3)_4].CdJ_3$, Kristalle unbestimmter Form. — *2:1-Tetramethylammonium-Cadmiumjodid*, $[N(CH_3)_4]_2CdJ_4$, weiße, federartige oder tafelförmige, tetraedrische, glänzende Kristalle. — Sämtliche in der Literatur beschriebene Doppelhaloidsalze von den Alkalimetallen und Ammonium mit Cadmium gehören den Typen 1:1, 2:1, 3:1 und 4:1 an. *Cr.*

R. Dietz. Löslichkeit von Cadmiumchlorid, -bromid und -jodid siehe diesen JB., S. 236. *Bdl.*

Robert Funk. Löslichkeit von Cadmiumnitrat siehe diesen JB., S. 237. *Bdl.*

A. Werner. Über Äthylendiamin- und Propylendiaminverbindungen des Cadmiums vergl. diesen JB., S. 309. *Bdl.*

L. Ferrand. Über einige metallische Sulfophosphide. Bespricht auch Cadmiumsulfophosphide; vergl. diesen JB., S. 483. *Bdl.*

Blei.

George E. Davis. Die Erkennung einer Ursache von lokalen Fehlern in chemisch reinem Blei[2]). — Der Verfasser hat öfters

---

[1]) JB. f. 1882, S. 512. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 227—229.

zu beobachten Gelegenheit gehabt, daß in Bleikammern, im Blei des Gloverturmes oder in den bleiernen Konzentrationspfannen plötzlich ohne erkennbare Ursache sich Löcher bilden. Zunächst glaubte er die Ursache in einer Beimischung von Zink, herrührend von der Entsilberung des Bleies mit Zink, suchen zu müssen. Analysen haben aber die vollständige Reinheit des um das Loch herum befindlichen Bleies ergeben. Er konnte aber an manchen Bleiplatten im Innern eine kristallinische Struktur entdecken, so zwar, daß die Kristalle oft nur mit einer dünnen Haut zusammenhängenden Bleies nach außen geschützt waren. Außerdem waren die Kristalle noch mit einer geringen Oxydschicht bedeckt. Wenn also die Schwefelsäure, namentlich wenn sie noch Oxyde des Stickstoffs enthält, Gelegenheit findet, zwischen die Kristalle zu dringen, so ist ein Defekt der betreffenden Stelle leicht zu begreifen. *Ltm.*

Henri Hélier. Reduzierbarkeit der Metalloxyde. — Behandelt die Reduktion von Bleioxyd und Bleicarbonat; vergleiche diesen JB., S. 291. *Bdl.*

Erwin S. Sperry. Die Legierungen von Zinn und Blei[1]. — Der Verfasser hat die Legierungen von Zinn und Blei auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht und gefunden, daß das Zinngeschrei beim Biegen nur reines Zinn und Legierungen bis zu 50 Proz. an Blei hervorbringen. Die größte Dehnung hält ein Metall mit 72,5 Proz. Zinn und 27,5 Proz. Blei aus, die größte Kompression ein solches mit 71 Proz. Zinn, die duktilste Legierung enthält 40 Proz. Zinn. Legierungen mit 15 bis 30 Proz. Zinn sind nicht homogen, die Oberfläche zeigt einen faserigen Bruch, während das Innere granuliert erscheint, 15 bis 34 Proz. Zinn enthaltende Legierungen nehmen vor dem Erstarren eine plastische Struktur an, solche mit 10 bis 20 Proz. Blei zeigen vollkommen kristallinischen Bruch. Wird Zinn auf nicht zu hohe Temperatur erhitzt, so bekommt es eine gelbe Oberfläche und diese Eigenschaft teilen auch Legierungen, welche nicht über 55 Proz. Blei enthalten. Für den gewöhnlichen Gebrauch als Weichlot ist am geeignetsten eine Legierung mit gleichen Teilen Blei und Zinn. *Ltm.*

H. Nissenson. Analyse von Weißmetall[2]. — Zur Analyse von Weißmetall empfiehlt der Verfasser 1 g der Legierung mit 2 bis 4 g Weinsäure und 12 ccm Wasser endlich mit 4 ccm Salpeter-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 113—116. — [2]) Chemikerzeit. 23, 868—869.

säure (1,4 spez. Gew.) zur Lösung zu bringen. Durch Zusatz von 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure wird Blei als Sulfat gefällt und durch nachträgliches Erhitzen wird die Salpetersäure vollständig vertrieben, ohne daß die Weinsäure zerstört werden darf. Wenn sich an Stelle der ursprünglichen braunen Gasblasen weiße dergleichen bilden, verdünnt man mit Wasser, filtriert das Bleisulfat ab, fügt zum Filtrat Schwefelnatrium und filtriert von Kupfersulfid in eine Platinschale, in der bei 80° und etwa 3 Volt und 1,5 Amp. Antimon abgeschieden wird. In der Lösung wird endlich nach Hinzufügen von Ammonsulfat auch Zinn elektrolytisch bestimmt. *Ltm.*

Joseph Richards. Schnelle Probe von Blei-Zinn- und Blei-Antimonlegierungen [1]). — Der Verfasser gießt die Legierungen in eine bestimmte muldenartige Form und bringt die entstandenen Kegel auf eine besondere Wage mit einer Wagschale und einem Arm, auf welchem man durch Verschiebung des Laufgewichtes direkt den Gehalt des Bleies an Antimon oder Zinn ablesen kann. Die Bestimmung soll nach Verfassers Versuchen bis auf $^1/_4$ Proz. genau sein. Bei Blei-Antimonlegierungen tritt nur noch eine Schwierigkeit hinzu: Von 0 bis 2 Proz. Gehalt des Bleies an Antimon tritt nicht, wie man annehmen sollte, da Antimon spezifisch leichter als Blei ist, eine Verminderung des Gewichtes der Probekegel ein, sondern eine Erhöhung und erst von 2 Proz. Antimongehalt an tritt Erniedrigung ein. Hier hilft sich der Verfasser so, daß er solche Legierungen in dünne Platten ausgießt und die Oberflächenbeschaffenheit mit Testobjekten von bestimmtem Antimongehalt wachsend von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$ Proz. vergleicht. Von einem Gehalt von 0,2 Proz. an Antimon ist nämlich die Oberfläche dieser Platten mit einem feinen, weißen Kristallüberzuge versehen. *Ltm.*

Georg Kassner. Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien. Eine neue, höhere Oxydationsstufe des Bleies [2]). — Calciumorthoplumbat wird auf nassem Wege nach Grützner und Höhnel [3]) aus Orthoplumbat durch Behandlung mit 33 proz. Kalilauge erhalten. Das erhaltene Metaplumbat enthält Wasser, welches aber sehr hartnäckig festgehalten und auch bei 300° nicht vollständig abgegeben wird, ein Verhalten, daß durch die Bildung von Calciumoxyd beim Erhitzen zu erklären ist. Das auf

[1]) J. Frankl. Inst. 147, 398—401. — [2]) Arch. Pharm. 237, 409—426. — [3]) Daselbst 233, 512—521; JB. f. 1895, S. 878.

250° im kohlensäurefreien Luft- oder Sauerstoffstrome erhitzte Metaplumbat entwickelt mit Wasser langsam und schneller mit verdünnten Säuren Sauerstoff. Diese Eigenschaft erklärt der Verfasser durch die Gegenwart eines hochoxydierten Bleioxydes, welches in dem Präparate als Säure an Calcium gebunden sein soll, und dem er die Formel Pb_2O_5 zuerteilt. Auch diskutiert der Verfasser schon Konstitutionsformeln der neuen Verbindung, ohne dieselbe auch nur in annähernder Reinheit in Händen gehabt zu haben. Sie entsteht bei Temperaturen um 250°, zersetzt sich aber oberhalb 300° wieder vollständig. Der Verfasser schlägt für dieselbe den Namen Bleiperoxyd oder Bleipersäure vor und wünscht die Bezeichnung Bleisuperoxyd für PbO_2 in Bleidioxyd umgewandelt zu wissen, da das letztere nicht im wahren Sinne des Wortes als Superoxyd bezeichnet zu werden verdiente. *Ltm.*

V. Thomas. Über die Chlorobromide des Bleies[1]). — Der Verfasser hat nachgewiesen, daß das Chlorobromid, $3\,PbCl_2 . PbBr_2$, ein chemisches Individuum ist und nicht etwa ein Gemisch der beiden isomorph kristallisierenden Halogensalze des Bleies, indem er successive in einem Temperaturintervall von 60 bis 20° dieses Salz auskristallisieren ließ und von 10 zu 10° Proben dieser Kristalle analysierte; sie zeigten stets dieselbe Zusammensetzung. Bezüglich der weiteren Untersuchungen des Verfassers sei auf die folgenden Referate verwiesen. *Ltm.*

V. Thomas. Über gemischte Halogensalze des Bleies[2]). — Durch Lösen von 5 g Chlorblei und 1 g Bromkalium in 250 g Wasser hat der Verfasser ein bestimmt zusammengesetztes *Chlorbromblei* der Formel $3\,PbCl_2 . PbBr_2$ erhalten können. Dasselbe wird vom Lichte nicht beeinflußt, löst sich aber in Wasser unter Zersetzung. In kaltem, absolutem Alkohol ist es unlöslich, in heißem sehr wenig löslich. In Salzsäure löst es sich, namentlich in der Hitze, leicht, beim Abkühlen scheidet sich Chlorblei, gemengt mit unverändertem Chlorobromid, aus. Bromwasserstoffsäure verwandelt es in Bromid. Durch Einwirkung von Brom auf das Chlorojodid der Formel $PbJCl$ erhielt der Verfasser das *Chlorobromid*, $PbBrCl$, welches durch Jodwasserstoffsäure in Jodblei umgewandelt wird und dieselben Eigenschaften wie das oben beschriebene Chlorobromid besitzt. Verschiedene *Bromojodide* sind schon früher beschrieben worden. Der Verfasser hat nur dasjenige

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 532—534. — [2]) Compt. rend. 128, 1234—1236.

der Formel $3 PbBr_2 . PbJ_2$ von konstanter Zusammensetzung erhalten können und zwar sowohl durch Auflösen von Jodblei bis zur Sättigung in einer heißen Lösung von Bromblei, als auch durch Auflösen von 5 g Bromblei und 1 g Jodkalium in 250 g Wasser und Kristallisation zwischen 65 und 50°. *Ltm.*

V. Thomas. Eigenschaften einiger gemischter Halogensalze des Bleies[1]). — Eine Lösung von Jodblei in einer heißen, gesättigten Lösung von Chlorblei setzt beim Abkühlen zunächst Chlorblei, dann Jodblei, endlich Bleichlorojodid oder auch Mischungen je zweier dieser Körper ab. Beim Ersatz des Chlorbleies durch Bromblei treten analoge Erscheinungen ein. Sättigt man aber Lösungen von Chlorblei bezw. Bromblei mit Jodblei in der Hitze, so scheidet sich beim Abkühlen zunächst reines Jodblei ab, welches bei weiterer Temperaturabnahme in der Flüssigkeit in Bleichlorojodid bezw. -bromojodid, ($3 PbCl_2 . PbJ_2$ bezw. $3 PbBr_2 . PbJ_2$), übergeht. Die bei weiterer Abkühlung sich bildenden Kristalle werden dann immer ärmer an Jod, bis schließlich reines Chlorblei bezw. Bromblei auskristallisiert. Diese Erscheinung hängt mit der Dissoziation der gemischten Salze des Bleies bei höherer Temperatur zusammen, daher scheidet sich zunächst einfaches Halogensalz aus; ist aber die Abkühlung unter die Dissoziationstemperatur des gemischten Salzes fortgeschritten, so bildet sich dieses; infolgedessen ist nun die Flüssigkeit in bezug auf das zuerst ausgeschiedene einfache Salz nicht mehr gesättigt, dasselbe wird sich nach und nach wieder lösen und sich in das gemischte Salz direkt umzuwandeln scheinen. *Ltm.*

L. Ferrand. Über einige metallische Sulfophosphide. — Bespricht auch Bleisulfophosphide; vergl. diesen JB., S. 483. *Bdl.*

J. C. Long. Löslichkeit von Bleisulfat in Ammoniumacetat[2]). — In der analytischen Praxis wird gewöhnlich Ammoniumacetatlösung zum Lösen von Bleisulfat angewendet. Um die wirksamste Konzentration dieses Lösungsmittels kennen zu lernen, hat der Verfasser die Löslichkeit von Bleisulfat in Lösungen von Ammoniumacetat verschiedener Konzentration studiert und gefunden, daß solche von 31 bis 37 Vol.-Proz. am meisten Bleisulfat zu lösen imstande sind. Er empfiehlt daher für jedes Gramm zu lösenden Bleisulfats 10 ccm einer 33 proz. Ammoniumacetatlösung anzuwenden und die Lösung durch Erhitzen zu unterstützen. *Ltm.*

---

[1]) Compt. rend. **128**, 1329—1331. — [2]) Amer. Chem. J. **22**, 217—218.

Hugo Bornträger. Über die Entfernung des Bleisulfates und Aufarbeitung der Bleirückstände in Akkumulatorenfabriken [1]). — Zum Reinigen der Platten von anhaftendem Sulfat und Bisulfat schraubt Verfasser auf jede Seite der Platte eine Zinkplatte und stellt sie in 25 proz. Salzsäure. Binnen 24 Stunden ist alles Sulfat und Bisulfat in metallisches Blei reduziert, falls Zink ungelöst geblieben ist. Zur Aufarbeitung von Bleirückständen mischt Verfasser die feingemahlenen Rückstände (Bleiasche, Bleiglätte, Mennige, Superoxyd, Sulfat u. s. w.) mit Salzsäure (25 Proz.) und stellt starke Zinktafeln hinein, während alle sechs Stunden umgeschaufelt wird. Man erhält so Bleischwamm, metallisches Zink, Zinkchlorid und Zinksulfat, welch letzteres Verfasser noch mit Chlorbaryum umsetzt. *Op.*

J. O. Handy. Bleiweißprozesse und ihre Produkte [2]). — Es handelt sich hauptsächlich um einen Vergleich der Produkte, welche erhalten werden einmal nach dem deutschen Bleiweißprozeß (metallisches Blei wird durch Essigsäuredämpfe, Kohlensäure der Luft und Wasser in basisches Carbonat umgewandelt), das andere Mal nach dem Matthews-Prozeß. Dieser letztere besteht darin, daß Blei zunächst in Kapellenöfen in Oxyd übergeführt wird. Dieses wird in Essigsäure, welche Glycerin enthält, gelöst, die Lösung wird mit reinem Kohlendioxyd behandelt, das gefällte Carbonat gewaschen, durch Filterpressen gesammelt und getrocknet. Die ablaufende Mutterlauge wird zum Lösen neuer Mengen Oxyd wieder verwendet. Das so gewonnene Bleiweiß hat bedeutende Vorteile vor dem deutschen, welches bis dahin als das beste Bleiweiß galt. Dasselbe ist nämlich bedeutend gleichmäßiger, feiner (obgleich wie das deutsche auch von kristallinischer Beschaffenheit), hat geringeres spezifisches Gewicht, nimmt also verhältnismäßig einen größeren Raum ein, besitzt infolgedessen eine viel größere Deckkraft und ist viel beständiger gegen atmosphärische Einflüsse als das deutsche. Bekanntermaßen wird die Farbe nach dem Anrühren des Bleiweißes mit Leinöl und Terpentinöl erst nach einiger Zeit streichfertig und dies rührt her von einer Verseifung des Leinöles durch das Bleiweiß, welches hierbei zum Teil in Lösung geht. Auch diese Zeit ist bei dem nach dem Matthews-Prozeß dargestellten Bleiweiß kürzer als bei dem deutschen. Der Grund der besseren Qualität ist in der gleichmäßigeren und feineren Korngröße des Bleiweißes zu suchen. *Ltm.*

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 325. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 232—235.

Theodor Göbel. Einiges über Bleichromate[1]). — Der Verfasser beschreibt die Darstellung des Chromgelbs und Chromrots. Um die hellgelben Nüancen dieses Farbstoffes zu erhalten, muß man die Lösung eines Bleisalzes (in der Regel Bleizucker) bei niedriger Temperatur, höchstens 15°, mit Kaliumbichromatlösung, welche etwas Schwefelsäure enthält, versetzen. Hierdurch bildet sich wenig Bleisulfat, welches die Zusammenballung des Chromates zu größeren Teilchen und das sogenannte Umschlagen (Dunkelwerden) verhindert. Zur Gewinnung von orange oder orangeroten Farben wird basisches Bleiacetat (Bleiessig) bei höherer Temperatur eventuell unter Zusatz von Soda verwendet. Ein blaustichiges Rot von großem Feuer gewinnt man am besten, wenn man Bleiweiß sehr fein mit Wasser vermahlt und endlich unter Erhitzen mit direktem Dampfe zum Sieden mit einem Ätznatron enthaltenden Chromat versetzt. Nach dem Waschen des Präparates kann dasselbe durch Behandlung mit sehr wenig Schwefelsäure noch „aviviert“, d. h. feuriger gemacht werden. Auch Bleisulfat kann Verwendung finden, doch muß dasselbe zunächst mit Soda und Natronlauge umgesetzt werden. *Ltm.*

Kupfer.

G. B. Frankforter. Das Vorkommen von Kupfer in der Pflanzenwelt[2]). — Der Verfasser hat in einer in Minneapolis gefällten Eiche gediegenes Kupfer in ziemlich beträchtlicher Menge, welches ein rotes Pulver, oft auch bis zur Größe von Blättchen, darstellte, gefunden. Es war im Baume nicht gleichmäßig verteilt, sondern die äußeren Jahresringe enthielten am meisten, während im Innern des Baumes nur ganz wenig gefunden wurde. Das rote Pulver enthielt 95 Proz. an Kupfer. Ob das Metall als solches oder in Salzform vom Baume aufgenommen worden war, konnte nicht festgestellt werden, jedenfalls hatte die Anhäufung desselben schließlich das Absterben des Baumes verursacht. *Ltm.*

Alb. Colson. Über Kupfer, welches durch Reduktion bei niedriger Temperatur gewonnen worden ist[3]). — Wird Kupferoxyd bei ungefähr 200°, zum mindesten aber unterhalb 280° durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd zu Metall reduziert, so besitzt dieses Produkt die Eigenschaft, durch einen Tropfen trockenen Broms

[1]) Chemikerzeit. 23, 543—544. — [2]) Chem. News 79, 44—45. — [3]) Compt. rend. 128, 1458—1460.

entflammt zu werden. Es verliert diese Eigenschaft beim Aufbewahren an feuchter Luft und beim Hämmern desselben, nicht dagegen beim Abkühlen in trockener Luft auf — 21°. Es ist identisch mit dem Kupfer, welches durch Reduktion bei höherer Temperatur gewonnen worden ist und welches die merkwürdige Eigenschaft der Entflammung mit Brom nicht zeigt, wie durch Vergleich der chemischen und physikalischen Eigenschaften hervorgeht. Das bei niederer Temperatur gewonnene Kupfer besitzt nach der Untersuchung seine Eigentümlichkeit nur durch die poröse Beschaffenheit. *Ltm.*

Borchers. Bemerkungen zu einem Vortrage[1]) des Herrn Dr. C. Höpfner über die elektrolytische Gewinnung von Metallen direkt aus Erzen[2]). — Der Verfasser äußert Bedenken gegen einige allzu optimistische Anschauungen des Dr. Höpfner über sein Verfahren der Laugung von Kupfererzen mit heißer Cuprichloridlauge und spricht sich namentlich gegen das Verschweigen der experimentellen Schwierigkeiten des Verfahrens aus. So wird die Zerkleinerung der Erze, welche zwecks rationeller Laugung derselben sehr weit getrieben werden muß, sehr kostspielig sein; dann vermißt der Verfasser Aufklärungen darüber, ob die Schwierigkeiten, die bei der Laugerei mit heißer Cuprichloridlösung in der Apparatenfrage entstanden sind, beseitigt wurden; weiter bezweifelt der Verfasser die Haltbarkeit der Diaphragmen, die bei der Elektrolyse angewendet werden, auch werden von ihm die Schwierigkeiten und hohen Kosten betont, die bei vollständiger elektrolytischer Entkupferung der Laugen entstehen. Auf jeden Fall müßte erst die geplante Anlage in Papenburg den Beweis einer gewinnbringenden Verwertung des Höpfnerschen Verfahrens bringen. Betreffs der Laugung der Zinkerze und elektrolytischen Zinkgewinnung aus diesen Laugen stehen die Ansichten Borchers mit denen Höpfners im Einklange: daß hier gewiß auch die Verarbeitung armer Erze noch gewinnbringend sich gestalten wird, welche jetzt nur an reichen Erzen erfolgreich auszuführen ist. *Ltm.*

F. Förster. Einige Beobachtungen über Erscheinungen bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen[3]). — Der Verfasser bestätigt Beobachtungen v. Hübls[4]) über die Beschaffenheit des

---

[1]) Elektrotechn. Zeitschr. 1898, Nr. 44. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 404—407. — [3]) Daselbst, S. 508—513. — [4]) Mitteil. des k. k. militär-geographischen Instituts 6, 51.

elektrolytisch abgeschiedenen Kupfers. Hiernach enthält das aus saurer oder neutraler Lösung abgeschiedene Kupfer, welches oft stark brüchig ist, Gase, die zum größeren Teil aus Wasserstoff, zum kleineren merkwürdigerweise aus Kohlendioxyd bestehen. Im allgemeinen wächst mit der Stromdichte bis zu einem Maximalwert von 2,2 bis 3 Amp./qdm auch die Festigkeit und Härte des Elektrolytkupfers. Der Verfasser fand nun, daß auch etwas erhöhte Temperatur einen günstigen Einfluß auf die Beschaffenheit des Kupfers ausübt und stellte 40° als die geeignetste Temperatur fest, wenn in saurer Lösung bei einer Stromdichte von 1 Amp./qdm zwischen Kupferelektroden unter Anwendung eines Rührwerkes elektrolysiert wird, um Verarmung des Kathodenraumes an Kupfer und damit die Gefahr der Bildung schwammigen Kupfers zu vermeiden. Unter diesen Verhältnissen ist auch die Beschaffenheit des Anodenschlammes am geeignetsten zur Verarbeitung auf Edelmetalle, indem er am wenigsten Kupfer enthält. Bei höherer Temperatur als 40° wächst die Menge dieses Schlammes ganz bedeutend und enthält dann wohl ausgebildete Kupferkristalle, die höchst wahrscheinlich durch die bei höherer Temperatur erhöhte Neigung des Kupfers, Cuproionen in Lösung zu schicken, entstanden sind: $Cu_2SO_4 = CuSO_4 + Cu$. Endlich ist es von der größten Wichtigkeit, wie schon v. Hübl hervorgehoben hat, Verunreinigungen aus dem Bade fernzuhalten, indem schon ganz geringe Mengen organischer Substanz die Festigkeit des Elektrolytkupfers vollständig in Frage stellen. Deshalb darf auch die Aufhängevorrichtung der Elektroden durchaus nicht durch einen Lack gegen die gleichzeitige Einwirkung von Elektrolyt und Luftsauerstoff geschützt werden, sondern dieser Schutz muß durch starke galvanische Verkupferung hergestellt werden. *Ltm.*

A. Hollard. Zur Untersuchung des bei der elektrolytischen Reinigung von Kupfer sich abscheidenden Satzes[1]). — Bei der elektrolytischen Kupferraffination bleibt an der Anode ein sogenannter Satz zurück, welcher nach seinem Gehalte an Gold, Silber und Kupfer bezahlt wird, außerdem aber noch Salze des Arsens, Antimons, Bleies, Wismuts, Selens und Tellurs enthält. Vier verschiedene Proben dieses Satzes enthielten 25,8 bis 46,6 Proz. Silber; 0,034 bis 0,15 Proz. Gold; 18,47 bis 24,0 Proz. Kupfer. Die Bestimmung des Goldes führte der Verfasser auf trockenem Wege aus, nachdem er 12,5 g des trockenen Satzes mit 50 g Blei-

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 123—125; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1082—1083.

glätte, 10 g Salpeter, 25 g Soda und 15 g entwässerten Borax vorsichtig geschmolzen und zum Flusse eine Mischung von 20 g Bleioxyd mit 0,4 g Kohle gebracht hatte. Das Kupfer und Silber bestimmte der Verfasser so, daß er 5 g der Substanz im trockenen Chlorstrome erhitzte, aus den entstandenen Chloriden das Kupfer mit verdünnter Salpetersäure löste und in dieser Lösung elektrolytisch bestimmte. Das im Rückstand gebliebene Chlorsilber nahm er dann mit Cyankaliumlösung auf und fällte aus dieser Lösung durch einen Strom von 0,05 Amp. das Silber aus. *Ltm.*

John C. Shengle und Edgar F. Smith. Die Fällung von Kupfer durch Zink [1]). — Durch frühere Versuche ist nachgewiesen worden, daß sowohl bei der Fällung des Silbers durch Cadmium, als auch des Kupfers durch dasselbe Metall in dem ausgeschiedenen Metall beträchtliche Mengen von Cadmium nachzuweisen sind. Durch neuerliche Versuche konnten die Verfasser auch bei Fällung eines Kupfersalzes mit Hilfe von Zink einen Gehalt von mehr als 1 Proz. an Zink im gefällten Kupfer nachweisen. *Ltm.*

R. M. Caven. Die Reaktion zwischen einer Lösung von Kupfersulfat und Magnesium, Zink und Eisen [2]). — Bei der Einwirkung von Magnesium und Zink, nicht dagegen von Eisen, auf Kupfersulfatlösung bildet sich metallisches Kupfer, Kupferoxydul und Wasserstoff. Die Bildung des letzteren wird dadurch erklärt, daß das Cuprisulfat zunächst übergeht in Cuprosulfat, daß dieses hydrolytisch in Cuprooxyd und freie Schwefelsäure gespalten wird, welche ihrerseits mit dem einwirkenden Metalle Wasserstoff entwickelt. Basische Salze bilden sich nur bei Einwirkung von Magnesium auf Cuprisulfatlösungen. Das gebildete Kupfer, Cuprooxyd und der freiwerdende Wasserstoff stehen im Äquivalenzverhältnisse zu der Menge des einwirkenden Metalles. *Ltm.*

Albert Colson. Über gegenseitige Verdrängung von Kupfer und Cadmium aus den Sulfiden vergl. diesen JB., S. 258. *Bdl.*

Joseph Roeder. Verfahren zur elektrochemischen Auflösung des Kupfers oder Nickels oder ihrer Legierungen von Eisen oder Stahl. [D. R.-P. Nr. 100975] [3]). — Die mit Kupfer oder Nickel plattierten oder galvanisierten Eisenabfälle werden in hölzernen Bottichen oder Kästen in einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Natron (Chilesalpeter) einem elektrischen Strom unter-

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 932—933. — [2]) Chem. News 80, 303. — [3]) Patentbl. 20, 86.

worfen, indem der positive Pol mit den Abfällen als Anode und der negative Pol mit einer Kohlenplatte in Verbindung gebracht wird. Hierbei scheiden sich in kurzer Zeit die Metallauflagen Nickel oder Kupfer oder Legierungen dieser als Metallhydroxyde aus. — Die Metalle werden durch den elektrischen Strom in Metallnitrate zersetzt, welche durch das gleichzeitig gebildete Ätznatron sofort in Hydroxyde verwandelt werden und als solche in der Flüssigkeit vorhanden sind. Sobald genügende Mengen Metallhydroxyde in dem Bade enthalten sind, werden dieselben durch geeignete Vorrichtungen filtriert. Die Hydroxyde werden in bekannter Weise getrocknet, gebrannt und zu Metall reduziert oder geschmolzen. Die Spannung des bei dem Verfahren anzuwendenden elektrischen Stromes muß weniger als 20 Volt betragen und die Stromstärke muß im Verhältnis zum Flächeninhalt der Angriffsfläche der Metallabfälle gehalten werden. Bei Erfüllung dieser Bedingung bleibt Eisen bezw. Stahl vor der Auflösung bewahrt, während Nickel oder Kupfer bezw. deren Legierungen sich leicht in Oxydhydrate umsetzen. *Op.*

Heinrich von der Linde. Verfahren zur Entfernung der Plattierungen von Eisengegenständen. [D. R-P. Nr. 102646][1]). — Zur Entfernung von Nickel-, Kupfer- oder Nickelkupferplattierungen von Eisengegenständen werden letztere als Anoden in ein Bad von Ammoniumcarbonat eingehängt und der Wirkung des elektrischen Stromes unterworfen, durch den das Kupfer bezw. Nickel gelöst wird, während das Eisen selbst unangegriffen bleibt. *Op.*

T. J. Baker. Die Verbindungswärme von Kupfer mit Zink[2]). — Der Verfasser hat einmal verschiedene Legierungen von Kupfer und Zink, das andere Mal bloße Mischungen beider je in demselben Verhältnisse zur Lösung in Chlorwasser oder Salpetersäure gebracht und die Lösungswärme bestimmt. Unterschiede in den Lösungswärmen der Legierungen und der Mischungen mußten im Zusammenhange zu der Verbindungswärme von Kupfer und Zink stehen. Von 0 bis 30 Proz. an Kupfer konnte keine Verbindungswärme konstatiert werden, weshalb die Existenz der Verbindung $CuZn_2$ zweifelhaft ist. Von 30 Proz. an aber steigt die Verbindungswärme an und erreicht bei 62 Proz. Kupfer ein Maximum von 46 Kal. pro Gramm der Legierung. Eine bestimmte Formel konnte der Verfasser allerdings nicht aufstellen, aber diese Legierung hat doch andere besondere Eigenschaften. Bei weiterem

---

[1]) Patentbl. 20, 434. — [2]) Chem. News 80, 253—254.

Gehalte der Legierung an Kupfer fällt die Verbindungswärme wieder und erreicht bei 100 Proz. Kupfer den Wert 0. *Ltm.*

T. J. Baker und T. J. Baker jun. Notiz über die elektrolytische Abscheidung von Messing[1]). — Die Verfasser haben bei der gleichzeitigen Abscheidung von Zink und Kupfer aus den gemischten Cyanidlösungen auch den hierbei gebildeten Wasserstoff gemessen und für die Gewichte der einzelnen Bestandteile im Vergleich zu dem im Kupfervoltameter ausgeschiedenen Kupfer die Formel aufgestellt: $w = \frac{c}{2} + \frac{63,5}{65} \cdot z + 31,75\, h$. Hierbei bedeutet w das im Voltameter gefundene Kupfer, c das aus der Cyanidlösung ausgeschiedene Kupfer, z das aus der Cyanidlösung ausgeschiedene Zink und h den gebildeten Wasserstoff. Die Elektrolyse wurde zwischen 60 und 70° ausgeführt und zeigte, daß das Kupfer in Cyanidlösung stets im Oxydulzustande als Ion vorhanden ist. *Ltm.*

Dioscoride Vitali. Über die Einwirkung von Brom auf Kupfersalze bei Gegenwart von kaustischen Alkalien und über eine neue Methode zu ihrer Erkennung[2]). — Wenn eine Kupfersalzlösung bei Gegenwart von Brom mit Alkali versetzt wird, so entsteht eine braune bis schwarze Fällung von Kupferperoxyd: $Cu(OH)_2 + KOBr = KBr + CuO_2 + H_2O$, eine Reaktion, die bei Gegenwart von Chlor oder Jod nur sehr langsam eintritt. Dieses Verhalten der Kupfersalze benutzt der Verfasser zum Nachweise sehr geringer Mengen Kupfer ($^1/_{100000}$ g Cu in 1 ccm Lösung ist noch erkennbar), indem er die Kupferlösung zur Trockne verdampft und den erkalteten Rückstand mit gelber Bromlauge versetzt; bei Gegenwart von Kupfer wird derselbe schwarz. Eine noch schärfere Reaktion auf Kupfer (es läßt sich noch $^1/_{1000000}$ g in 1 ccm Lösung erkennen) besteht darin, daß man die zu untersuchende Lösung zur Trockne bringt und den Rückstand wieder mit etwas freiem Brom zur Trockne eindampft, eventuell noch mit etwas konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet. Bei Gegenwart von Kupfer tritt die schwarze Farbe des wasserfreien Bromkupfers auf. Das Kupferperoxyd könnte wohl in der organischen Elementaranalyse Verwendung finden, wird aber kaum das jetzt allgemein gebrauchte Kupferoxyd verdrängen. Auch andere Metalle werden durch Bromlauge in Superoxyde meist in

[1]) Chem. News 80, 37. — [2]) Boll. chim. farm. 38, 665—668; Ref. Chem. Centr. 70, II, 990—991.

Hydratform übergeführt, z. B. entsteht in Nickelsalzlösungen das schwarze $Ni_2(OH)_6$ in Kobaltsalzlösungen $Co_2(OH)_6$, Platinsalze geben PtO_2, Mangansalze werden schwarz, Quecksilbersalze gelb gefällt. Wismutsalze, auch Wismutoxyd werden durch Bromlauge in der Kälte in einen gelben Niederschlag, in der Wärme in ein schweres, braunes Superoxyd, vielleicht Bi_2O_4, verwandelt, welches in verdünnter Salpetersäure leicht sich auflöst. Auch Bleisalze werden durch Bromlauge kalt gelb (Oxybromid), heiß schwarz gefällt; es entsteht ein Superoxyd, welches in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. *Ltm.*

A. Bach. Formaldoxim als Reagens zur Erkennung sehr geringer Mengen Kupfer [1]. — Das Chlorhydrat des Formaldoxims wird gewonnen durch Einwirkung äquimolekularer Mengen höchstkonzentrierten Formaldehyds auf Hydroxylaminchlorhydrat, Eindunsten der Lösung im Exsiccator und Umkristallisieren der ausgeschiedenen Kristalle aus Methylalkohol, oder durch inniges Verreiben gleicher Moleküle von Trioxymethylen und Hydroxylaminchlorhydrat und Kristallisation des Produktes aus Methylalkohol. Für den Nachweis von Kupfer genügt eine Flüssigkeit, die durch Mischen äquimolekularer Mengen 20 proz. Formaldehyds mit Hydroxylaminchlorhydrat gewonnen worden ist. Von der auf Kupfer zu untersuchenden Lösung werden 15 ccm mit 0,5 ccm des Reagens und 0,5 ccm einer 15 proz. Kalilauge versetzt, worauf bei Gegenwart von geringen Mengen Kupfer eine tiefviolette Färbung, ähnlich der Biuretreaktion, eintritt. Bei größeren Mengen von Kupfer tritt zunächst Grünfärbung ein, die aber beim Verdünnen in Violett umschlägt. Zur Probe auf Kupfer sind erst die Metalle der Eisengruppe zu entfernen. 1 Tl. Kupfersulfat auf 1 000 000 Tle. Wasser gibt noch deutliche Violettfärbung. Nickel verhält sich ähnlich wie Kupfer, indem es mit Formaldoxim eine tiefe, orangegelbe Färbung hervorruft. *Ltm.*

Fernberger und Smith. Über Trennung und Bestimmung des Kupfers durch Elektrolyse in phosphorsaurer Lösung. — Vergl. diesen JB., S. 321. *Bdl.*

A. Fomin. Die Analyse verschiedener Bronzen. Die Elektroden [2]. — Verfasser beschreibt ein von ihm ausgearbeitetes Verfahren, das eine schnelle und genügend genaue Analyse von Bronze erlaubt. Der Gehalt der untersuchten Bronzeproben war:

---

[1]) Compt. rend. **128**, 363—365. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 565—567.

Cu = 63 bis 95 Proz., Pb = 0 bis 12 Proz., Sn = 2 bis 21 Proz., Zn = 0 bis 21 Proz.; ferner als Verunreinigungen: Sb = 0 bis 2 Proz. und Fe = 0 bis 3 Proz. — Die Auflösung geschieht wie gewöhnlich durch tropfenweisen Zusatz von 1,5 ccm HNO_3 1,3, doch wird nach beendigter Reaktion etwas Ammoniumnitrat hinzugefügt, um dadurch die Auflösung des Sb und die Bildung von basischem Kupfersalz zu verhindern. Die Trennung des Kupfers vom Blei geschieht durch Elektrolyse mit Strömen von 0,14 bis 0,34 Amp. Dem Elektrolyten wird, wenn er eisenhaltig ist, nach drei- bis vierstündigem Stromdurchgang etwas konzentrierte Ammoniumsulfatlösung hinzugefügt. Man läßt die Elektrolyse über Nacht gehen und wäscht, ohne den Strom zu unterbrechen, aus. Das PbO_2 wird bei 180° getrocknet. Das Zink wird nach dem Fällen des Eisens mit Ammoniak und dem Vertreiben der Ammoniumsalze durch Titration mit n. NaOH bestimmt. Als Elektroden dienen durchlochte Pt-Bleche, von denen die Kathode cylinderförmig, die Anode konisch aufgerollt ist. *Lj.*

W. Dederichs. Trennung von Kupfer und Zink[1]). — Der Verfasser empfiehlt zur Bestimmung von Kupfer in Messing, die Legierung mit Salpetersäure zu lösen, die Lösung zu einem bestimmten Volumen zu bringen, einen aliquoten Teil mit überschüssigem Natriumbisulfit zu versetzen, eine überschüssige, gemessene Menge von $^1/_{10}$-Normalrhodanammoniumlösung zuzusetzen, und nach Filtration in einem aliquoten Teil des Filtrates das überschüssige Rhodanammonium mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung bei Gegenwart von Eisenammoniumalaun als Indikator zurückzutitrieren. Zur Bestimmung des Zinks wird eine neue Probe in Salpetersäure gelöst und durch mehrmaliges Abdampfen mit Salzsäure von Salpetersäure befreit. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit einer 2- bis 3 proz. Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Eine stärkere Säure ist zu vermeiden, um ein Mitfallen von Zink beim Fällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff zu verhindern. Im Filtrat von Kupfersulfid wird der Schwefelwasserstoff vertrieben, und Zink mit Natriumcarbonat als basisches Carbonat gefällt. Hierbei ist es nötig, die überschüssige Kohlensäure durch Erhitzen zum Sieden zu vertreiben, um alles Zink auszufällen. Blei wird vor der Fällung des Kupfers durch Eindampfen mit etwas Schwefelsäure als Sulfat gefällt und der Rückstand mit Wasser und Alkohol digeriert,

[1]) Pharm. Zeitg. 44, 198.

worauf Kupfer und Zink als Sulfate in Lösung gehen, während Bleisulfat zurückbleibt. (Der Referent sieht nicht ein, was an diesen Bestimmungsmethoden neu sein soll!) *Ltm.*

G. Bornemann. Kupferoxalat und seine Verwendung zur Kupfer-Cadmiumtrennung [1]). — Aus siedender neutraler oder schwach salpetersaurer Lösung fällt Kupfer durch Oxalsäure vollständig als wasserhaltiges Oxalat aus, welches selbst bei 160° noch nicht wasserfrei wird, beim Erhitzen im Tiegel aber in Kupferoxyd und Kupfer sich zersetzt. Cadmium wird unter diesen Verhältnissen nicht gefällt, es kann also diese Methode zur Trennung von Kupfer und Cadmium Verwendung finden. Hierbei muß die siedende, schwach salpetersaure Lösung beider Salze mit einer ebenfalls siedenden, kalt gesättigten Lösung von Oxalsäure, welche die äquivalente Menge des Kupfers nur um weniges übersteigen darf, gefällt werden, worauf man im siedenden Wasserbade absetzen läßt, die Flüssigkeit durch ein Filter für feine Niederschläge abgießt, mit siedendem, schwach salpeter- und oxalsäurehaltigem Wasser dekantiert, ebenso den Niederschlag auswäscht, schließlich mit reinem, siedendem Wasser nachwäscht. Das Kupferoxalat wird am besten im Roseschen Tiegel nach Mischen mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrome in Sulfür übergeführt. Die Analysen desselben fallen in der Regel etwas zu niedrig aus. Cadmium wird im Filtrate des Kupferoxalatniederschlages als Sulfid gefällt. *Ltm.*

A. Werner. Über Äthylendiamin- und Propylendiaminverbindungen des Kupfers. — Vergl. diesen JB., S. 309. *Bdl.*

Max Gröger. Über rotes Kaliumkupferchlorid [2]). — Der Verfasser hat durch Lösen von überschüssigem Cuprichlorid und von Chlorkalium in Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 rote Nadeln einer Verbindung erhalten von der Zusammensetzung $CuCl_2 . KCl$, welche auch schon Meyerhoffer durch Zusammenschmelzen der Komponenten [3]) und Kristallisation aus Eisessig bei höherer Temperatur dargestellt hatte. Durch Waschen mit konzentrierter Salzsäure bei Abschluß von Feuchtigkeit der Luft wird dem Doppelsalze leicht etwas Cuprichlorid entzogen. Beim Aufbewahren und Trocknen des roten Salzes, dem noch Salzsäure anhaftet, im Exsiccator bilden sich aus dem wasserfreien Salze grüne Kristallkörner, welche die Zusammensetzung $CuCl_2 . 2KCl . 2H_2O$

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 565—566. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 328—331. — [3]) JB. f. 1889, S. 187; f. 1890, S. 233.

besitzen. Chlornatrium gibt mit Cuprichlorid kein analoges wasserfreies Doppelsalz. *Ltm.*

William App Jones. Ein Beitrag zu unserer Kenntnis des Dicarbonylcuprochlorids[1]. — Es ist bekannt, das Cuprochlorid, gelöst in Salzsäure, fähig ist, Kohlenoxydgas zu absorbieren. Es entsteht hierbei ein schön kristallinischer, farbloser Körper, welcher sich an der Luft unter Abgabe von Kohlenoxyd rasch verändert. Die früher von Berthelot ausgeführten Analysen des Körpers haben deshalb immer zu wenig Kohlenoxydgehalt ergeben. Der Verfasser hat die Analysen wiederholt, indem er einmal den Körper, welcher durch Einleiten von Kohlenoxyd bei 0° in eine Aufschlämmung von Cuprochlorid in wenig Salzsäure, Fällen mit Eiswasser und Abpressen zwischen Papier bei 0° dargestellt worden war, durch Erwärmung zersetzte und das ausgetriebene Kohlenoxyd maß, das andere Mal diese Zersetzung in demselben Apparate direkt nach der Darstellung der Verbindung vornahm. Er fand auf diese Weise einen durchschnittlichen Gehalt an CO von 21,4 Proz. berechnet auf wasserfreies Cu_2Cl_2, jedoch ergaben die nach der ersten Methode ausgeführten Analysen einen Wassergehalt von ungefähr 22 Proz., entsprechend einem Kohlenoxydgehalt von etwa 17 Proz., so daß der Formel $Cu_2Cl_2 . 2CO . 4H_2O$ immerhin einige Wahrscheinlichkeit zukommt. Die Verbindung gibt nicht nur in der Wärme, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck Kohlenoxyd ab und zwar bei verhältnismäßig um so größerem Druck, je konzentriertere Salzsäure zugegen ist. In Wasser oder verdünnter Salzsäure beginnt eine ausgesprochene Zersetzung überhaupt erst bei einem Druck von 130 mm. Auch Kupferchlorür in Pyridin nimmt Kohlenoxyd auf, jedoch etwas weniger als solches in Salzsäure. Bei der Einwirkung eines Gemisches von Kohlenoxyd und Sauerstoff oder Chlor auf die Verbindung entstehen nur geringe Mengen von Kohlendioxyd. *Ltm.*

N. S. Kurnakow und A. A. Sementschenko. Über ein Hydrat des Lithiumbromocuprits[2]. — Beim Eindampfen von Lösungen, die 1 Tl. Cupribromid und 2 Tle. Lithiumbromid enthalten, auf dem Wasserbade bis zur Kristallhaut, entsteht ein Doppelsalz der Formel $CuBr_2 . 2LiBr . 6H_2O$ in Form schwarzer Nadeln mit bronzefarbigem Oberflächenreflex, welche

[1]) Amer. Chem. J. 22, 287—311. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 335—338.

an der Luft zerfließen und in Bromkupfer übergehen. Sie sind in dünner Schicht mit rotbrauner Farbe durchscheinend. Daß sie auch in wässeriger Lösung beständig sind, wird durch die rotbraune Farbe bewiesen, welche eine Lösung von Cupribromid annimmt, wenn man Lithiumbromid zusetzt. Die Verfasser nehmen an, daß im Doppelsalz das Kristallwasser an dem Lithiumbromid haftet und zwar deshalb, weil Lithiumbromid sehr energisch das Kristallwasser zurückhält, während Cupribromid dasselbe schon bei sehr tiefer Temperatur leicht verliert. Beim Cuprichlorid dagegen ist die Neigung zur Hydratbildung viel größer. Dieses Verhalten der beiden Kupferhaloide spricht sich auch deutlich in der Zusammensetzung der beiden Doppelsalze, $(CuCl_2 . 2H_2O) . 2KCl$ und $CuBr_2 . KBr$, aus. *Ltm.*

G. Scarlata. Bestimmung des Schwefels und des Kupfersulfates in den antiphylloxerischen Mischungen[1]. — Der Verfasser verfährt so, daß er den Schwefelgehalt durch Oxydation in Schwefelsäure überführt und diese acidimetrisch bestimmt. Zur Bestimmung des Kupfersulfates empfiehlt er, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff zu fällen und nach Verjagen des überschüssigen Fällungsmittels die freigewordene Schwefelsäure ebenfalls titrimetrisch zu messen. *Ltm.*

Mario Zecchini. Eine schnelle Methode zur Bestimmung des Kupfersulfates für den Gebrauch des Weinbaues[2]. — Der Verfasser bestimmt Kupfer, indem er dessen Cuprisalz, z. B. Kupfersulfat, mit einer Lösung von 19,878 g Natriumthiosulfat, gemischt mit 8 g Rhodanammonium im Liter, im Überschusse versetzt, wobei das Cuprisalz durch das Thiosulfat zu Cuprosalz reduziert und durch Rhodanammonium in Cuprorhodanid übergeführt wird, und dann das überschüssige Thiosulfat mit einer Jodlösung, welche 5,089 g Jod mit 20 bis 25 g Jodkalium in 1 Liter enthält, unter Zusatz von Stärkekleister zurücktitriert. Das Jod wirkt nur auf das Thiosulfat und weder auf das überschüssige Rhodanammonium, noch auf das Cuprorhodanid. Zur Titerstellung der Lösungen verwendet der Verfasser eine im Liter 20 g kristallisiertes reines Kupfersulfat enthaltende Lösung. Es entsprechen sich dann 1 ccm der Kupferlösung und 1 ccm der Thiosulfatrhodanidlösung; und 2 ccm Jodlösung und 1 ccm Thiosulfatrhodanidlösung. Der Verfasser hat seine Methode auf Lösungen von

[1]) Monit. scientif. [4] 13, I, 409. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 32, 117—122.

Kupfersulfat, welches teils Zinksulfat, teils Magnesiumsulfat, endlich Ferrosulfat enthielten, angewendet und dieselbe verglichen mit der elektrolytischen Kupferbestimmung und hat zufriedenstellende Resultate erhalten. *Ltm.*

Carlo Montanari. Über die schnelle Bestimmung des Reinheitsgrades des käuflichen Kupfersulfates und über die im Schwefelkupfer enthaltene Menge an Kupfersulfat [1]). — Der Verfasser empfiehlt die von Zecchini ausgearbeitete Methode (siehe das vorhergehende Referat!) zur Bestimmung des Kupfergehaltes im Kupfersulfat auf titrimetrischem Wege mit Natriumthiosulfat-ammoniumrhodanidlösung und Jodlösung; nur hat er es als zweckmäßig für die Genauigkeit der Resultate gefunden, an Stelle der von Zecchini angewendeten Lösungen $^{1}/_{20}$-normale Lösungen zu gebrauchen. Dabei ist es für das Resultat ohne Einfluß, ob man mit der Jodlösung gerade bis zur schwachen Blaufärbung der Stärke titriert, also das überschüssig zugesetzte Natriumthiosulfat wegnimmt, oder ob man etwas überschüssiges Jod zusetzt und dieses mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert bis zur Entfärbung der Stärke, vorausgesetzt, daß man von vornherein die Kupferlösung mit nur einigen Tropfen Schwefelsäure schwach angesäuert hat. Zur Bestimmung des Gehaltes an Kupfersulfat im käuflichen Schwefelkupfer wird dieses mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, dann gut ausgewaschen. Die Lösung wird zur Trockne gebracht und zur Beseitigung von Cuprosalzen mit Schwefelsäure in gelinder Hitze eingedampft, endlich in der von dem größten Teil der Schwefelsäure befreiten Flüssigkeit nach der Zecchinischen Methode das Kupfer bestimmt. Die gefundenen Resultate stimmen sehr gut mit denen durch Gewichtsanalyse gewonnenen überein. Die Methode von Scarlata [2]) bezeichnet der Verfasser als umständlich und als ungenau. *Ltm.*

Robert Funk. Löslichkeit von Cuprinitrat siehe diesen JB., S. 237. *Bdl.*

Georges Maronneau. Über Darstellung und Eigenschaften eines kristallisierten Kupferphosphids [3]). — Beim Zusammenschmelzen von 400 Tln. Kupferphosphat mit 100 Tln. Koks, welche vorher gut getrocknet und gepreßt sind, im elektrischen Ofen bei 900 Amp. und 45 Volt entsteht ein metallischer Regulus, der Kristalle eines Phosphids eingesprengt in reinem Kupfer enthält. Der

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 32, 479—485. — [2]) Monit. scientif. [4] 13, 409; JB. f. 1899, S. 762. — [3]) Compt. rend. 128, 936—939.

Gehalt desselben an Kupfer nimmt mit der Dauer der Einwirkung des elektrischen Stromes zu. Zur Isolierung der Phosphidkristalle wird das Schmelzprodukt als Anode in einer konzentrierten Kupfersulfatlösung mit einer Platinkathode unter Anwendung zweier Daniellelemente als Stromquelle elektrolysiert. Die Kristalle werden dann nach dem Sammeln auf einem Filter und Trocknen mit Alkohol und Äther durch Einbringen in Bromoform von beigemengtem Graphit getrennt und haben die Zusammensetzung Cu_2P. Aus einem Kupferphosphid des Handels läßt sich durch gleiche Behandlung das nämliche Phosphid, Cu_2P, isolieren. Dasselbe ist schon früher auf anderen Wegen mehrfach dargestellt worden. Die Dichte des vom Verfasser gewonnenen Phosphids ist 6,4. Es verliert beim Erhitzen in Wasserstoff auf 1000° ein wenig Phosphor, Fluor bildet unter Erglühen schon bei gewöhnlicher Temperatur Fluorphosphor und geschmolzenes Cuprifluorid. Die übrigen Halogene greifen es bei gewöhnlicher Temperatur nicht an. In Sauerstoff erhitzt, oxydiert es sich, Schwefel bildet bei seiner Schmelztemperatur Kupfersulfid. Nur Salpetersäure greift es in der Kälte schnell an, Schwefelsäure sehr langsam unter Bildung von SO_2 und Schwefel. Flußsäure und Essigsäure wirken weder in der Kälte noch in der Hitze ein. *Ltm.*

E. Rubénovitch. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kupfer, Kupferoxydul und die ammoniakalischen Lösungen von Kupfersalzen [1]. — Bei der Einwirkung reinen Phosphorwasserstoffs unter absolutem Luftabschluß auf gefälltes Kupfer bei 180 bis 200°, auf Kupferoxydul (gewonnen durch Reduktion einer Cupriacetatlösung mit Traubenzucker) bei gewöhnlicher Temperatur und auf *ammoniakalische* Kupfersalzlösungen entsteht ein Kupferphosphid mit der Zusammensetzung PCu_3, im letzten Falle unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorsäure und unterphosphoriger Säure. Die entsprechenden Bildungsreaktionen für dieses Kupferphosphid sind:

1. $3Cu + PH_3 = PCu_3 + 1{,}5H_2$
2. $3Cu_2O + 2PH_3 = 2PCu_3 + 3H_2O$
3. z. B. $6PH_3 + 12CuCl_2 + 6H_2O + xNH_3 = 4PCu_3 + H_3PO_4 + H_3PO_2 + 24NH_4Cl + (x-24)NH_3$.

Das gebildete Kupferphosphid verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in ein Oxydationsprodukt, bei 100° bildet sich unter Lichtentwickelung Phosphorsäureanhydrid und metallisches Kupfer. Phosphorwasserstoff wirkt auf eine *wässerige* Lösung von

[1]) Compt. rend. **128**, 1398—1401.

Kupferchlorid nicht ein, mit Kupfersulfatlösung entsteht $P_2Cu_5 . H_2O$, mit Kupferformiatlösung PCu_3O. *Ltm.*

E. Rubénovitch. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kupferoxyd, -hydroxyd und -carbonat [1]. — Bei der Einwirkung von ganz luftfreiem Phosphorwasserstoff auf Kupferoxyd, Kupferhydroxyd und -carbonat entsteht zum Teil unter starker Temperaturerhöhung namentlich beim Hydroxyd das Kupferphosphid, P_2Cu_5 nach den bezw. Gleichungen: $5PH_3 + 10CuO = 2P_2Cu_5 + H_3PO_4 + 6H_2O$; $5PH_3 + 10Cu(OH)_2 = 2P_2Cu_5 + H_3PO_4 + 16H_2O$ und $5PH_3 + 5[CuCO_3 . Cu(OH)_2] = 2P_2Cu_5 + H_3PO_4 + 5CO_2 + 11H_2O$. Bei der Reaktion mit Kupferhydroxyd bildet sich außerdem noch Wasserstoff und zwar um so mehr, je höher die Temperatur steigt, während bei den beiden anderen das Auftreten von Wasserstoff vom Verfasser nicht beobachtet wurde. *Ltm.*

L. Ferrand. Über einige metallische Sulfophosphide. — Über Kupfersulfophosphide vergl. diesen JB., S. 483. *Bdl.*

R. Engel. Über unterphosphorigsaures Kupfer und seine Zersetzung durch gefälltes Palladium [2]. — Unterphosphorigsaures Kupfer wird als weißer Niederschlag gewonnen, wenn man äquimolekulare Mengen (mit geringem Überschuß des Kupfersalzes) von unterphosphorigsaurem Baryum und Kupfersulfat in bei 35 bis 40° gesättigter Lösung mischt. Aus der vom Baryumsulfat abfiltrierten Lösung wird das Salz durch starken Alkohol gefällt und hält sich, über Schwefelsäure getrocknet, mehrere Tage unverändert. Es hat die Zusammensetzung $Cu(H_2PO_2)_2$ und explodiert in trockenem Zustande bei 90° unter Abgabe von Phosphorwasserstoff. Seine verdünnte wässerige Lösung ist beständig auch beim Kochen, eine 7 proz. zersetzt sich aber schon bei 60° nach der Gleichung: $Cu(H_2PO_2)_2 + H_2O = Cu + H_2 + H_3PO_3 + H_3PO_2$. Erst in zweiter Linie tritt bei 100° durch das gefällte Kupfer die Reaktion $H_3PO_2 + H_2O = H_2 + H_3PO_3$ ein. Durch unterphosphorige Säure gefälltes Palladium zersetzt die Lösung dagegen schon in der Kälte in folgendem Sinne: $Cu(H_2PO_2)_2 + 2H_2O = Cu + 2H_3PO_3 + 2H_2$. In beiden Fällen wird reines Kupfer, nicht Kupferwasserstoff gebildet. Gefälltes Palladium wirkt in demselben Sinne auch auf Lösungen von unterphosphorigsaurem Wismut und Antimon. *Ltm.*

Thomas B. Stillmann. Die Veränderlichkeit in der Zusammensetzung des „Parisergrün“, mit einem Schema für die

---

[1]) Compt. rend. 128, 336—338. — [2]) Daselbst 129, 518—520.

Analyse[1]). — Parisergrün wird teils als Farbe, teils als Mittel zur Tötung von Pflanzenparasiten gebraucht. Dasselbe zeigt aber keine konstante Zusammensetzung, sondern wird in Amerika öfters mit mehr arseniger Säure, als der theoretischen Zusammensetzung: $CuO = 31{,}29$ Proz, $As_2O_3 = 58{,}65$ Proz. und Essigsäure $= 10{,}06$ Proz. entspricht, versetzt, wodurch der Wert des Präparates herabgedrückt wird. In deutschen Präparaten (hier oft als Schweinfurtergrün bezeichnet) findet man öfters einen Zusatz von Baryumsulfat und auch Chromgelb, beide Zusätze haben aber wohl den Zweck, den Farbenton des Präparates zu modifizieren. Zur Bestimmung des Arsengehaltes löst man das Präparat in verdünnter Salzsäure, fällt diese Lösung mit Schwefelwasserstoff, bringt den mit Schwefelwasserstoffwasser gut gewaschenen Niederschlag samt Filter in eine Flasche, fügt eine gesättigte Lösung von Mercurichlorid in verdünnter Salzsäure hinzu und erwärmt, bis der Niederschlag weiß geworden ist. Dann bringt man eine gemessene, überschüssige, titrierte Kaliumbichromatlösung hinzu, welche das Arsen zu Arsensäure oxydiert und mißt den Überschuß derselben mit Ferrosulfatlösung zurück. Der Verfasser gibt dann ein Schema zur analytischen Bestimmung aller Bestandteile des Parisergrüns mit Einschluß der möglichen Verunreinigungen, als $BaSO_4$, $PbSO_4$, $PbCrO_4$, ZnO und $CaCO_3$. *Ltm.*

F. A. Gooch und De Forest Baldwin. Die Einwirkung von Acetylen auf die Oxyde des Kupfers[2]). — Die Verfasser haben Acetylen bei einer Temperatur von 225° über Cuprooxyd und Cuprioxyd (metallisches Kupfer wirkt nicht auf Acetylen bei dieser Temperatur ein) geleitet und hierbei [wie vor ihnen schon Erdmann und Köthner[3])] einen braunen, höchst voluminösen Körper erhalten, dessen Zusammensetzung sehr schwankend ist. Die Entstehung dieses Körpers ist mit Wasserbildung verbunden, dagegen konnten von den Verfassern nur ganz unmerkliche Mengen von Kohlendioxyd nachgewiesen werden. Je heller der entstandene Körper war (und dies war der Fall in den am weitesten vom Kupferoxyde entfernten Teilen des entstandenen Produktes), um so weniger Kupfer war in ihm enthalten und um so geringer war auch der Sauerstoffgehalt desselben; überhaupt hält sich dieser immer proportional dem Gehalte an Kupfer. Aus diesen Gründen halten die Verfasser den Gehalt an Sauerstoff und Kupfer für eine mechanische Verunreinigung durch mitgerissene Kupferoxyde.

---

[1]) Chem. News 80, 250—251, 261—262. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 235—240. — [3]) Daselbst 18, 49; JB. f. 1898, S. 861.

Durch Berechnung des Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff kommen sie deshalb auf Formeln, die zwischen $C_{12}H_{10}$ und $C_{16}H_{10}$ schwanken, und die analytischen Daten von Erdmann und Köthner stimmen für diese Bestandteile hiermit annähernd überein. Es dürften also Gemische von mehreren Kohlenwasserstoffen mit metallischem Kupfer und Oxyden desselben vorliegen. *Ltm.*

M. Freund und Ludwig Mai. Über Acetylenkupfer[1]). — Acetylenkupfer, welches beim Trocknen (bei 60°) der Einwirkung von Luft bezw. Sauerstoff ausgesetzt war, explodiert spontan. Doch ist der Grund dafür noch nicht gefunden. Jedenfalls ist die Explosion eine rein lokale und teilt sich nicht dem Acetylen mit, wenn sie in einem Strome von Acetylen erfolgt. *Fl.*

Henri Vittenet. Über eine Bildungsweise des Cuprocyanids[2]). — Beim Erhitzen von 15 g neutralem Cupriacetat mit 30 g Ammoniak (21° Bé) auf 180 bis 185° im Einschlußrohr entsteht eine fast vollkommen farblose Flüssigkeit, die feine Blättchen von metallischem Kupfer und weiße Kristalle enthält. Bei Luftzutritt färbt sich die Flüssigkeit sofort tiefblau. Die Kristalle bestehen aus Cuprocyanid, während in der Lösung Kupfercarbonat enthalten ist. *Ltm.*

C. Schuyten. Über einen neuen Cuprichromammoniaktypus[3]). — Bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch von Kupfersulfat und Kaliumbichromat in der Kälte oder durch Zusatz von Kaliumbichromat zu einer Lösung von Kupferoxydhydrat in Ammoniak, welche durch Stehenlassen an der Luft vom überschüssigen Ammoniak befreit worden war, erhielt der Verfasser ein braunes, amorphes Pulver; nach den durchgeführten Analysen erwies sich dasselbe entsprechend der Formel $4\,CuCrO_4 . 3\,NH_3 . 5\,H_2O$ zusammengesetzt. Die Substanz schmilzt nicht, entwickelt beim Erhitzen Ammoniak und Wasser; man riecht hierbei auch geringe Mengen von nitrosen Dämpfen, welche auf eine stattfindende Verbrennung von Ammoniak schließen lassen und darauf hindeuten, daß die Substanz oxydierend wirkt. Die beim Erhitzen erhaltene Masse ist von schwarzgrüner Farbe. Auch bei sehr lange andauerndem Erhitzen auf hohe Temperatur gelingt es nicht, sämtliches Wasser und Ammoniak auszutreiben. Während nach Entfernung des gesamten Ammoniaks und Wassers der Gewichtsverlust etwa 27,6 Proz. betragen sollte, beträgt derselbe in

---

[1]) Acetylen in Wissensch. u. Ind. 1898, S. 285 u. 286 nach Chem. Centr. 70, I, 410—411. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 261—262. — [3]) Belg. Acad. Bull. 1899, S. 649—656.

Wirklichkeit nur 22,92 Proz. im Maximum. Möglicherweise verbindet sich hierbei ein Teil des Stickstoffs mit dem Chrom oder Kupfer zu einer in der Hitze nur schwer zersetzbaren Verbindung. Die Substanz löst sich in Salzsäure mit gelber Farbe. Schwefelwasserstoff erzeugt in dieser Lösung einen schwarzgrauen Niederschlag, der in Salzsäure oder Salpetersäure mit roter Farbe in Lösung geht. Im Filtrat fällt Schwefelammon einen graugrünen Niederschlag. Beim Kochen der salzsauren Lösung mit Alkohol entwickelt sich kein Aldehyd. Beim Kochen mit Kalilauge findet Spaltung in Kupferoxyd und Kaliumchromat statt. Die Substanz löst sich leicht in Ammoniak mit grüner Farbe; Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol sind ohne Einwirkung. In Silbernitrat löst sich die Substanz leicht mit schwachgelber Farbe; die Lösung gibt beim Kochen etwas Ammoniak ab. Zum Schlusse werden noch zwei mögliche Strukturformeln für die Verbindung angegeben. *Dz.*

Quecksilber.

Max Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate [1]). — Apparat zum Reinigen des Quecksilbers nach Dr. Palmaer [2]). Um Quecksilber behufs seiner Reinigung in kleinen Tropfen durch verdünnte Salpetersäure oder entsprechende andere Flüssigkeiten hindurchfließen zu lassen, hat man dasselbe durch Leder oder Bambusrohr gedrückt, die sich jedoch bald verstopften und dann versagten. Der hier empfohlene Verteilungsapparat, der diese Übelstände nicht aufweisen soll, besteht aus einem cylindrischen Glasgefäß, an welches nach unten ein Glasrohr angesetzt ist, welches konisch ausläuft. In diesen Konus ist ein Glasstab eingeschliffen, der auf der Schliffläche etwa 40 sehr feine Rillen enthält, durch welche das Quecksilber, wenn es bis zu einer bestimmten Höhe eingefüllt wird, in sehr dünnen Tropfen austritt. Der Apparat wird bis über den Konus in die Flüssigkeit eingetaucht. Der Apparat soll sich vor den anderen noch durch seine Dauerhaftigkeit auszeichnen. *B.*

Chemische Fabrik von Heyden. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichem Quecksilber. [D. R.-P. Nr. 102958] [3]). — Das Verfahren besteht in der Reduktion von Quecksilbersalzen durch Zinnoxydulverbindungen bei Vermeidung eines starken Säure-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 711. — [2]) Ber. 32, 1391—1392. — [3]) Patentbl. 20, 411.

überschusses. Das in Lösung befindliche Quecksilber wird sodann durch Ammoniaksalze als kolloidales Quecksilber gefällt. Dieses bildet feste, schwarze, metallisch glänzende Stücke, die mit Wasser eine dunkle, stark fluoreszierende Lösung geben. Es dient in der Medizin und Technik als Ersatz für unlösliche Quecksilberverbindungen. Vergl. auch Lottermoser, dieser JB., S. 784. *Op.*

K. E. Chism. Abänderung der Eschkaschen Quecksilberprobe [1]). — Zur Prüfung eines Erzes auf Quecksilber wird dasselbe mit einem Zuschlag im Tiegel, welcher mit einem gekühlten Golddeckel geschlossen ist, erhitzt, wobei das entweichende Quecksilber am Golde haften bleibt. Nach der Bestimmung wird der Deckel zur Verflüchtigung des Quecksilbers ausgeglüht. Diese Manipulation hält aber der Deckel nicht lange aus, indem er bald brüchig wird. Der Verfasser empfiehlt an Stelle des Golddeckels ein Silberblech anzuwenden, welches besonders durch eine aufgesetzte Silberschale mit flachem Boden, gefüllt mit Eiswasser, gekühlt wird. Er erhitzt das zu untersuchende Erz 10 bis 15 Minuten in einem Patterseatiegel unter Zuschlag von feinen Eisenfeilspänen, welche natürlich entfettet und in der Muffel geglüht sein müssen. Um das Silberblech zu schonen, darf es nur bei mäßiger Hitze ausgeglüht werden. Es kann dann mehrere Male benutzt werden. *Ltm.*

F. Janda. Die Ermittelung des Quecksilbers in schwefelantimon- und schwefelarsenhaltigen Quecksilberfahlerzen mittels der Golddeckelprobe [2]). — Um zu vermeiden, daß außer Quecksilber bei der Golddeckelprobe aus antimon- und arsenhaltigen Erzen auch diese Metalle mit vom Golde aufgenommen werden, empfiehlt der Verfasser dem fein gepulverten Erz (1 bis 10 g) 6 bis 9 g Eisensinter, 2 bis 3 g Soda und vor allem 1 bis 2 g Braunstein zuzumischen, das Gemisch mit 3 g Eisensinter und dann 4 bis 5 g Zinkweiß zu bedecken, und die Erhitzung nur bis zum kaum merklichen Glühen des Bodens des Porzellantiegels mittels einer Spirituslampe zu treiben. In der Regel ist die Probe nach zehn Minuten beendet, doch schadet eine etwas längere Erhitzung nichts. Nach Wägung des Deckels entfernt man die Hauptmenge des Quecksilbers durch Abreiben mit Watte; dann wird ganz gelinde erwärmt und erst zum Schlusse, wenn fast alles Quecksilber verdampft ist, stärker erhitzt. Auf diese

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 58, 149—150. — [2]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 47, 205—208.

Weise schont man den Deckel sehr und kann ihn oft wieder benutzen. *Ltm.*

W. Feit. Die maßanalytische Bestimmung des Quecksilbers durch arsenige Säure in alkalischer Lösung[1]). — Der Verfasser macht darauf aufmerksam, daß die von C. Reichard[2]) veröffentlichte Bestimmungsmethode des Quecksilbers von ihm schon im Jahre 1889[3]) beschrieben worden ist. *Ltm.*

H. M. Fernberger und Edgar F. Smith. Über die elektrolytische Abscheidung und Trennung des Quecksilbers aus Phosphatlösungen vergl. diesen JB., S. 321. *Bdl.*

E. Maey. Die Verbindungen des Li, Na und K mit Hg, bestimmt aus ihrem spezifischen Volumen[4]). — Schon früher sind bestimmte Verbindungen der Alkalimetalle mit Quecksilber aus den Amalgamen isoliert worden, doch waren dieselben nicht ganz von flüssigen Anteilen zu trennen, und deshalb war ihre Zusammensetzung unsicher. Berthelot hatte versucht, durch Bestimmung der Verbindungswärmen der Amalgame auf bestimmte, einfache Atomverhältnisse zu stoßen, doch war seine Methode auch mit zu vielen Fehlerquellen verbunden. Unter Voraussetzung, daß bei Gemischen zweier Stoffe das spezifische Volumen annähernd eine lineare Funktion des relativen Gehaltes an einem der beiden Bestandteile ist, und bei Bildung zweier Verbindungen der relative Gehalt des Gemisches an einem der beiden Elemente eine lineare Funktion des Gehaltes an einer der beiden Verbindungen ist, hat der Verfasser eine systematische Bestimmung der spezifischen Volume von Alkalimetallamalgamen angestellt. Es zeigt sich, daß bei graphischer Darstellung die Volumenkurve an den Stellen einen Knick aufweist, welche einer bestimmten Verbindung entsprechen und es sind auf diesem Wege die Verbindungen $NaHg_5$, $NaHg_2$, $NaHg$, Na_3Hg; KHg_{11}, KHg_5, KHg_3, KHg_2, KHg; $LiHg_5$, $LiHg_3$, $LiHg$, Li_3Hg festgelegt worden. *Ltm.*

N. Kurnakow. Die Verbindungen der Metalle untereinander. — Behandelt hauptsächlich Alkaliamalgame; vergl. diesen JB., S. 289. *Bdl.*

Th. W. Richards und G. N. Lewis[5]). Einige elektrochemische und thermochemische Verhältnisse des Zink- und

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 242. — [2]) Daselbst 37, 748; JB. f. 1898, S. 787. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 28, 314—322; JB. f. 1889, S. 2411. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 119—138. — [5]) Daselbst 28, 1—12.

Cadmiumamalgams. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit werden folgendermaßen zusammengefaßt: Verfasser beschrieben eine bequeme Methode, nach welcher elektromotorische Kräfte bis zu jedem Genauigkeitsgrade gemessen werden können. Cadmiumamalgam bis zu Konzentrationen von 3 Proz. und Zinkamalgam bis wenigstens 1 Proz. gehorchen genau den Gesetzen verdünnter Lösungen. Die Anwendung der Helmholtzschen Gleichung gewährt in diesen Fällen ein genaues Verfahren zur Bestimmung von Reaktionswärmen. Die Amalgamationswärme des Cadmiums ergab sich zu 505 kal.; die des Zinks ist : 2255 kal. Eine feste Elektrode aus feinzerteiltem Metall gibt ein sehr konstantes und zuverlässiges Potential. Im Falle des Cadmiums ist das Kontaktpotential zwischen gesättigtem Amalgam und einem Elektrolyt bei einer umkehrbaren Reaktion um $^1/_{20}$ Volt von dem des Metalls verschieden, während im Falle des Zinks der Unterschied sehr gering ist. *Cr.*

Em. Bohon. Verfahren zur Gewinnung der Edelmetalle aus den Amalgamen. [D. R.-P. Nr. 100478][1]. — Die Edelmetall enthaltenden Amalgame werden nach ihrer auf die gebräuchliche Weise bewirkten Konzentrierung unter Erhitzen mit Salpetersäure behandelt, welche das Silber, Quecksilber und die unedlen Metalle auflöst. Gold und Platin finden sich dann in reinem Zustande auf dem Boden des Lösungsgefäßes, während das Silber aus der dekantierten Lösung mittels irgend eines geeigneten Fällungsmittels herausgefällt wird. Dieses Verfahren bietet gegenüber dem Destillierungsverfahren, welches zurzeit in der Industrie Anwendung findet, große Vorteile, da dieses Verfahren äußerst schädlich auf die Gesundheit der Arbeiter einwirkt und von denselben eine große Geschicklichkeit erfordert. — Dasselbe Verfahren kann ebenfalls auf alle beliebigen Amalgame von Edelmetallen angewendet werden, wie z. B. auf solche, welche von der Behandlung von goldhaltigem Alluvium mit Quecksilber herrühren. *Op.*

Albert Colson. Ersatz des Quecksilbers durch Wasserstoff[2]. — Die Einwirkung des Wasserstoffs auf eine Quecksilberverbindung, z. B. gelbes Oxyd, ist bei gleicher Temperatur proportional der Masse der angewendeten Quecksilberverbindung. Die Absorption ist bei gleichbleibendem Drucke und gleicher Temperatur proportional der Zeit der Einwirkung. Es verhalten sich

[1]) Patentbl. 20, 11. — [2]) Compt. rend. 128, 1104—1106.

ferner bei gleicher Temperatur und gleicher Einwirkungsdauer die absorbierten Mengen Wasserstoff wie die Kubikwurzeln der herrschenden Drucke, also proportional der Molekularentfernung. Gelbes Quecksilberoxyd absorbiert fünfmal so schnell als rotes Oxyd. Mercurooxyd wird selbst bei viertägiger Erhitzung auf 100° von Wasserstoff nur gelblich gefärbt, ohne daß derselbe absorbiert würde, dagegen nimmt es bei dieser Temperatur sehr schnell Sauerstoff auf. Unter gleichen Verhältnissen wird Mercurichlorid durch Wasserstoff nicht verändert, Mercurisulfat zu Mercurosalz reduziert nach der Gleichung: $2\,HgSO_4 + H_2 = Hg_2SO_4 + H_2SO_4$. Außerdem bildet sich gegen Ende der Reaktion auch Schwefeldioxyd. Zusatz von Schwefelsäure beschleunigt die Reaktion bedeutend. Mercuronitrat wird vom Wasserstoff nach der Gleichung: $Hg_2(NO_3)_2 + 4\,H = 2\,NO + 2\,HgO + 2\,H_2O$ zersetzt, indem sich das Salz stark gelb färbt. Sauerstoff wird von diesem Salze unter Bildung von Mercuriverbindungen aufgenommen. Aus diesen Reaktionen geht hervor, daß die Vereinigungstemperatur vom Wasserstoff mit Sauerstoff bei Gegenwart von Quecksilbersalzen bedeutend herabgesetzt wird. *Ltm.*

H. Pélabon. Über die Dissoziation des Quecksilberoxyds[1]. — Der Verfasser hat die Reaktion $HgO \rightleftarrows Hg + O$ studiert und zwar einmal, indem er Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber in Röhren einschloß, dieselben auf bestimmte Temperatur längere Zeit erhitzte und nach plötzlicher Abkühlung die Tension des in den Röhren enthaltenen Sauerstoffs bestimmte. Er fand, daß diese Tension zwischen 440 und 620° sich durch die Formel:

$$\log p = \frac{m}{T} + n \log T + z \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

ausdrücken läßt, in welcher m, n und z Konstanten mit den Werten $m = -27{,}589$; $n = -57{,}58$ und $z = +203{,}94711$ darstellen, T die absolute Temperatur und $\log$ die gewöhnlichen Logarithmen bedeuten. Die Tension des Sauerstoffs wächst bedeutend mit der Temperatur und ist für jede Temperatur bestimmt. Für den Fall, daß Quecksilber nicht im Überschusse vorhanden ist, sondern beispielsweise nur durch Zersetzung des Quecksilberoxyds nach der Gleichung: $HgO\,(2\,Vol.) = Hg\,(2\,Vol.) + O\,(1\,Vol.)$ entsteht, ist außer der Tension des Sauerstoffs auch noch die des Quecksilbers in Rücksicht zu ziehen. Im ersten Falle

[1]) Compt. rend. **128**, 825—828; Bull. soc. chim. [3] **21**, 468—472.

(Überschuß an Quecksilber) hat man es immer mit der Tension des für jede Temperatur gesättigten Quecksilberdampfes zu tun, und es gilt die Gleichung:

$$p \,.\, F^2 = f(T) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

wo F die Tension des Quecksilberdampfes bedeutet; im zweiten ist nach der Zersetzungsgleichung des Quecksilberoxyds die Tension des Quecksilberdampfes stets das Doppelte der Tension des Sauerstoffs (hier mit P bezeichnet) also

$$P \,.\, 4\,P^2 = f(T) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

und man kann setzen

$$p \,.\, F^2 = 4\,P^3 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Für die Tension P gilt nun eine der ersten Gleichung analoge:

$$\log P = \frac{M}{T} + N \log T + Z \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

ebenso für die Tension F des Quecksilberdampfes nach Bertrand die Gleichung:

$$\log F = \frac{\mu}{T} + \nu \log T + \zeta \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

wo $\mu = -2010{,}35$; $\nu = +3{,}8806$ und $\zeta = -4{,}79092$ sind. Setzt man die Werte für p und F in Gleichung (4) nach Logarithmierung derselben ein, so erhält man die Werte für die Konstanten $M = \frac{m + 2\mu}{3}$, $N = \frac{n + 2\nu}{3}$, $Z = \frac{z + 2\zeta - \log 4}{3}$ oder $M = -10529{,}8$; $N = -16{,}61$ und $Z = -64{,}58240$. Die experimentellen Ergebnisse stimmen auch annähernd mit diesen theoretischen Betrachtungen überein. Der Gleichgewichtszustand wurde bei diesen Untersuchungen um so schneller erreicht, je höher die Temperatur war. *Ltm.*

D. Gernez. Untersuchungen über die Dämpfe, welche die zwei Modifikationen des Mercurijodids abgeben[1]). — Der Verfasser hat gefunden, daß die Dämpfe der *gelben* Modifikation des Mercurijodids, welche bei höherer Temperatur beständig ist, beim Verdichten immer die *gelbe* Modifikation liefern, bei welcher Temperatur auch die Verdichtung stattfindet, und daß ebenso die Dämpfe der *roten* Modifikation, welche bei niedriger Temperatur beständig ist, auch dann, wenn sie bei einer Temperatur verflüchtigt wird, welche unter ihrer Umwandlungstemperatur liegt, bei der Verdichtung immer die *gelbe* Modifikation geben, voraus-

[1]) Compt. rend. 128, 1516—1519.

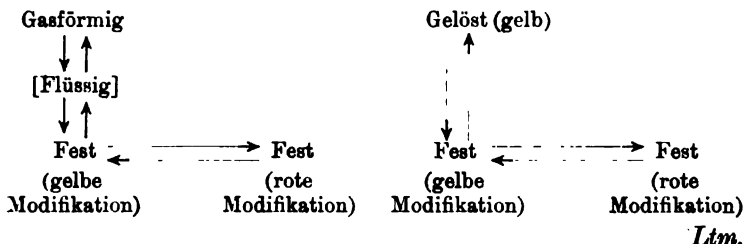
gesetzt, daß ein Übertreten von Stäubchen des zu verflüchtigenden Körpers in den Verdichtungsraum vermieden wird. Finden dagegen die Dämpfe einer der beiden Modifikationen schon minimale Spuren roter oder gelber Kristalle vor, so bilden sich die Kristalle der im Verdichtungsraume befindlichen Modifikation; wenn dort beide Modifikationen zugegen sind, so entstehen sogar an den roten Kristallen wieder rote, an den gelben gelbe Kristalle. *Ltm.*

D. Gernez. Über die Umwandlungstemperatur der quadratischen und rhombischen Varietäten des Mercurijodids[1]. — Der Verfasser hat die Umwandlungstemperatur der beiden Modifikationen des Mercurijodids dadurch annähernd bestimmt, daß er sowohl die rote wie die gelbe Abart gleichmäßig auf die innere Oberfläche eines dünnen Glasgefäßes brachte, um sowohl *kristallinische Überschmelzung* als *Überhitzung* zu vermeiden, und beim Erhitzen desselben auf verschiedene Temperaturen beobachtete, welche Form an Menge zunahm. Auf diese Weise hat er die Temperatur 125° gefunden, bei welcher sich gerade noch die gelbe Art in die rote umwandelt, und die Temperatur 127°, bei welcher gerade noch die umgekehrte Umwandlung zu erkennen ist. Der eigentliche Umwandlungspunkt liegt also annähernd bei 126°. Bei Versuchen muß man sich hüten, den Apparat aus dem Wärmebad zu nehmen, da sich sonst die Dämpfe des Mercurijodids als die gelbe Modifikation an der kalten Wandung niederschlagen. *Ltm.*

J. H. Kastle und Mary E. Clark. Über die Einwirkung verschiedener Lösungsmittel auf die allotrope Umwandlung des Mercurijodids[2]. — Alle Lösungen von Mercurijodid, auch wenn die rote Modifikation angewendet wird, sind gelb gefärbt, mit Ausnahme der Lösungen in einigen halogenhaltigen Lösungsmitteln, wie Propylchlorid, welche eine rötliche Farbe besitzen, da sich Mercurijodid mit denselben in das entsprechende jodhaltige Lösungsmittel, welches ja leicht Jod abgibt, und Mercurichlorid umsetzt. Alle diese Lösungen lassen beim Abkühlen die gelbe Modifikation des Mercurijodids auskristallisieren, auch wenn noch die rote Modifikation ungelöst zurückgeblieben war. In diesem Falle wandeln sich allerdings die auskristallisierten, gelben Kristalle sekundär durch Berührung mit der roten Form in diese um. Die Verfasser nehmen an, daß die rote Modifikation, für sich unlöslich in den verschiedenen Lösungsmitteln, sich erst

[1]) Compt. rend. 129, 1234—1236. — [2]) Amer. Chem. J. 22, 473—484.

in die gelbe Form umwandelt; daß diese sich dann löst und infolgedessen auch als gelbe Form wieder auskristallisiert. Es stimmt diese Beobachtung mit der von Gernez[1]) überein, daß sich die Dämpfe des Mercurijodids stets primär zu der gelben Modifikation verdichten. Die Umwandlungen des Mercurijodids beim Verdampfen oder Lösen kann man daher folgendermaßen symbolisch darstellen:



Ltm.

Maurice François. Einwirkung von Jodkaliumlösung auf Mercurojodid[2]). — Mercurojodid wird durch verschiedene Lösungsmittel in Quecksilber und Mercurijodid zersetzt, und diese Zersetzung erfolgt nach den Gesetzen der Dissoziation von Salzen durch Wasser. Der Verfasser studierte die Einwirkung einer normalen Jodkaliumlösung auf Mercurojodid bei 20° und fand, daß dieses durch überschüssiges Jodkalium, z. B. bei der Reaktion von 2 g HgJ auf 20 ccm Jodkaliumlösung, vollständig in Quecksilber und Mercurijodid zersetzt wird. Bei Gegenwart von unzureichenden Mengen Jodkaliumlösung dagegen bildet sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtzustand derart, daß in 100 ccm Lösung bei 20° stets, gleichgültig, welche Verhältnisse der Komponenten angewendet wurden, 11,9 g Mercurijodid gelöst sind. Der Rückstand besteht in diesem Falle aus einem gelbgrün gefärbten Gemenge von Quecksilber und Mercurojodid. Derselbe Gleichgewichtszustand wird ebenfalls erreicht, wenn man umgekehrt eine gesättigte Lösung von Mercurijodid in Jodkalium bei 20° mit metallischem Quecksilber behandelt. Es bildet sich Mercurojodid, aber nur so lange, bis die überstehende Lösung einen Gehalt von 11,9 g Mercurijodid in 100 ccm aufweist, vorausgesetzt, daß überhaupt genügend Mercurijodid bei dem Versuche angewendet wurde. Auch Nesslersches Reagens setzt sich mit Quecksilber zu Mercurojodid um. *Ltm.*

---

[1]) Siehe obige Referate. — [2]) J. Pharm. Chim. 10, 16—78; Ref. Chem. Centr. 70, II, 335—336.

Maurice François. Einwirkung des Wassers auf Mercuriammoniumjodid und Mercurikaliumjodid [1]). — Die Doppelsalze $HgJ_2 . NH_4J . H_2O$ und $HgJ_2 . KJ . 1{,}5 H_2O$ werden durch Wasser derart zersetzt, daß sich Mercurijodid ausscheidet und in Lösung sowohl Jodquecksilber als auch Jodammonium resp. Jodkalium bleiben. Der Verfasser hat nun nachzuweisen versucht, ob in Lösung etwa Doppelsalze der Formeln $HgJ_2 . 2 NH_4J$ bezw. $HgJ_2 . 2 KJ$, welche in kristallisiertem Zustande unbekannt sind, vorhanden sind, indem er die kristallisierten Doppelsalze mit Wasser verschiedener Temperatur behandelte. Es stellte sich bei diesen Versuchen heraus, daß die Menge des ausgeschiedenen Quecksilberjodids mit der Zunahme der Temperatur des zur Zersetzung angewendeten Wassers abnimmt, ein Beweis (?) dafür, daß in Lösung nicht Doppelsalze vorhanden sind, daß vielmehr Ammonium- bezw. Kaliumjodidlösungen nur Lösungsmittel für Mercurijodid bilden. Übrigens scheidet sich bei Anwendung heißen Wassers (z. B. 90°) zur Zersetzung der Doppelsalze beim Abkühlen der entstandenen Lösung in der Tat Quecksilberjodid aus. *Ltm.*

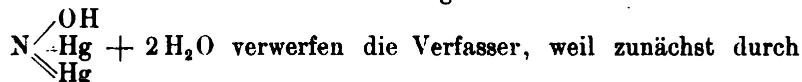
Maurice François. Dissoziation des Ammoniummercurijodids und des Kaliummercurijodids durch Wasser [2]). — Ammoniummercurijodid, $HgJ_2 . NH_4J . H_2O$, wird durch viel Wasser in sich ausscheidendes Mercurijodid und eine gesättigte Lösung von Mercurijodid in Jodammonium zersetzt. Sehr geringe Mengen Wasser scheiden ebenfalls Mercurijodid aus, die sich bildende Lösung enthält aber eine Lösung von Ammoniummercurijodid in Ammoniumjodid. Der Gleichgewichtszustand ändert sich mit der Temperatur, ist aber für dieselbe Temperatur auch bei wechselnden Wassermengen stets derselbe, vorausgesetzt, daß ein Maximum an Wasser nicht überschritten wird. Derselbe Gleichgewichtszustand wird erreicht durch die Einwirkung einer Jodammoniumlösung auf überschüssiges Mercurijodid. Die Löslichkeitskurven von Mercurijodid in Lösungen von Jodammonium mit wachsendem Gehalt und von Ammoniummercurijodid in demselben Lösungsmittel bei konstanter Temperatur schneiden sich in einem Punkte, welcher dem oben beschriebenen Gleichgewichtszustande entspricht. Kaliummercurijodid verhält sich vollkommen analog. *Ltm.*

Maurice François. Über die Dissoziation des Mercuridiammoniumjodids [3]). — Mercuridiammoniumjodid, $HgJ_2 . 2 NH_3$, welches durch Einwirkung von Ammoniak auf rotes Quecksilber-

[1]) Compt. rend. **128**, 1456—1458. — [2]) Daselbst **129**, 959—962. — [3]) Daselbst, S. 296—299.

jodid entsteht und farblos ist, gibt sein Ammoniak leicht wieder ab, indem es nach und nach wieder rot wird und in Mercurijodid sich zurückverwandelt. Der Verfasser hat nun festgestellt, daß diese Zurückverwandlung in zwei Phasen vor sich geht: In der ersten werden bei hoher Dissoziationstension ohne Veränderung der Farbe ein Drittel des aufgenommenen Ammoniaks abgegeben unter Bildung der Verbindung $3\,HgJ_2 . 4\,NH_3$. In der zweiten Phase geht dieser Körper bei geringer Tension in rotes Quecksilberjodid über. *Ltm.*

K. A. Hofmann und Eduard C. Marburg. Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen[1]. — Die Verfasser nehmen für den unschmelzbaren Präzipitat, welcher durch Zufügen von Ammoniak zu einer wässerigen Sublimatlösung entsteht, die Formel H_2NHgCl und für den schmelzbaren, welcher sich durch Ammoniak in einer mit viel Salmiak versetzten Sublimatlösung bildet, die Formel $HgCl_2 . 2\,NH_3$ an, während Rammelsberg und Pesci die entsprechenden Formeln $NHg_2Cl . NH_4Cl$ und $NHg_2Cl . 3\,NH_4Cl$ aufstellen. Die Verfasser stützen ihre Ansicht durch die Tatsache, daß es möglich ist, durch langes Kochen der beiden Präzipitate mit Kalilauge fast allen Stickstoff als Ammoniak auszutreiben (siehe die ähnlichen Versuche von Pesci im nächsten Referate), daß der unschmelzbare Präzipitat mit verdünnter Silbernitratlösung weit über die Hälfte seines Chlorgehaltes verliert, daß Monoäthylamin den Präzipitaten analoge Verbindungen mit Quecksilberchlorid bildet, eine Tatsache, die sich mit Rammelsbergs Formeln nicht vereinigen läßt. Daß nicht vollkommen alles Ammoniak aus dem schmelzbaren Präzipitate durch Kalilauge auszutreiben ist, erklären die Verfasser durch Bildung geringer Mengen von Salzen der Millonschen Base, welche sich durch Kalilauge nur sehr langsam zersetzen. Daß sich durch nitrose Dämpfe aus schmelzbarem Präzipitat in alkoholischer Lösung ein Doppelsalz $HgCl_2 . 2\,NH_4NO_3$ bildet, spricht dagegen für leichte Abspaltbarkeit des Ammoniaks aus dem Präzipitate. Auch die Bildung einer Verbindung des Sublimates mit Diazobenzolsulfonsäure wird als Argument angeführt für die Formel der Verfasser. Die Formel Rammelsbergs für die Millonsche Base



$N \begin{cases} OH \\ Hg \\ Hg \end{cases} + 2\,H_2O$ verwerfen die Verfasser, weil zunächst durch Austritt eines Moleküls Wasser, welcher über Ätzkali in einer

[1]) Ann. Chem. 305, 191–222.

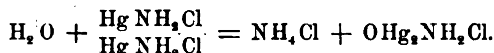
Ammoniakatmosphäre erfolgt, die Beständigkeit so herabgesetzt wird, daß leicht Ammoniak abgegeben wird, und durch Erhitzen dieses Körpers oder der Millonschen Base im Ammoniakstrome auf 125° ein brauner, explosiver Körper von der Zusammensetzung NHg_2OH entsteht, welcher keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Auch durch Erhitzen von Quecksilberoxyd mit Ammoniak auf dieselbe Temperatur entsteht dieser Körper. Von Salzen der Millonschen Base konnten die Verfasser nur das Chlorid in reinem Zustande gewinnen, und zwar sowohl aus der Base durch Chlorwasserstoff als auch aus dem unschmelzbaren Präzipitate durch Behandlung desselben mit Wasser von 60 bis 70°. Den in dem Präparate enthaltenen Sauerstoff und Wasserstoff rechnen die Verfasser zur Konstitution, da Wasser erst bei 180° unter Abscheidung von Quecksilber entweicht. Daß die Präzipitate mit Halogenammoniumsalzlösungen Ammoniak unter Bildung von Halogenquecksilber abgeben, glauben die Verfasser ebensogut mit ihren Formeln als mit denen Rammelsbergs vereinigen zu können. — Durch Behandlung der Halogenquecksilber oder des Cyanquecksilbers mit Hydrazinhydrat haben die Verfasser Verbindungen der Formel $N_2H_4HgX_2$ dargestellt, ebenso in wässeriger Lösung mit den Salzen des Hydrazins die entsprechenden Sauerstoffsalze, z. B. $N_2H_4HgSO_4$, unter Freiwerden von Säure. Durch Wasser wird aus den Halogensalzen Hydrazinsalz abgespalten, indem explosive Verbindungen vom Typus $N_2H_2Hg_2X_2$ entstehen. Das entsprechende Chlorid gibt mit Essigsäureanhydrid die Quecksilberverbindung eines Diacetylhydrazins, $HgN{-}N(COCH_3)_2$, welches in Säuren leicht löslich ist und durch Natronlauge wieder ausgeschieden wird. Schwefelwasserstoff entzieht Quecksilber und liefert Diacetylhydrazin vom Schmelzp. 132°. Dieses seinerseits bildet mit Mercurisalzen und wenig Alkali die ursprüngliche Quecksilberverbindung zurück. Auch Kupferverbindungen analoger Zusammensetzung, z. B. $CuN{-}N(COCH_3)_2$ und $N_2H_4Cu(NO_3)_2$, haben die Verfasser darstellen können. *Ltm.*

L. Pesci. Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen [1]). — Im Gegensatze zu Hofmann und Marburg (siehe das vorhergehende Referat), welche dem unschmelzbaren und schmelzbaren Präzipitate die bezw. Formeln H_2NHgCl und $HgCl_2.2NH_3$ zuerteilen, hält der Verfasser an den Rammelsbergschen Formeln $Hg_2NCl.NH_4Cl$ bezw. $Hg_2NCl.3NH_4Cl$ fest, und zwar aus folgenden Gründen: Mit 2proz. Kalilauge oder 20proz. Natriumcarbonat-

---

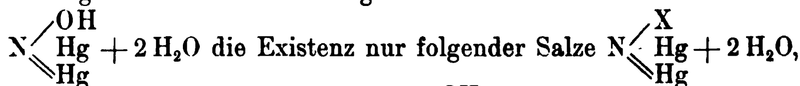
[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 21, 361—376.

lösung destilliert oder mit 20 proz. *in der Kälte* geben das unschmelzbare Präzipitat die Hälfte, das schmelzbare drei Viertel ihres Stickstoffgehaltes als Ammoniak ab, indem beide in hydriertes Mercuriammoniumchlorid übergehen. Durch 20 proz. Kalilauge *in der Hitze* wird auch dieses unter Ammoniakentwickelung zersetzt, so daß dieser Versuch Hofmanns und Marburgs mit den beiden Präzipitaten nicht beweiskräftig ist. Auch die Entziehung allen Chlors aus dem unschmelzbaren Präzipitate durch Silbernitrat spricht nicht für die Formeln Hofmanns und Marburgs, da dieses Reagens auch auf Mercuriammoniumchlorid einwirkt. Ebenso läßt sich die Zersetzung dieses Präzipitates durch Wasser nach modernen Anschauungen besser mit der Formel Rammelsbergs in Einklang bringen: $Hg_2NCl . NH_4Cl + H_2O = NH_4Cl + Hg_2NCl . H_2O$, als mit der der Gegner:

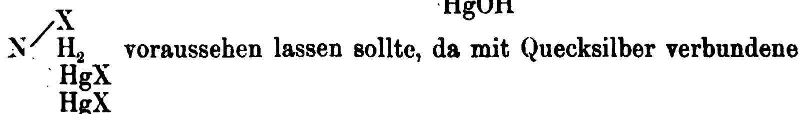


$$H_2O + \frac{Hg\,NH_2Cl}{Hg\,NH_2Cl} = NH_4Cl + OHg_2NH_2Cl.$$

Aus dem schmelzbaren Präzipitat soll sich nach Hofmann und Marburg leicht Ammoniak abspalten: $HgCl_2 . 2NH_3$, indem derselbe mit Diazobenzolsulfonsäure eine Verbindung $HgCl_2 . 2C_6H_4N_2SO_3$ gibt. Der Verfasser hat aber dieselbe Verbindung sowohl aus einem Gemisch von 1 Mol. Mercuriammoniumchlorid mit 3 Mol. Chlorammonium als auch, entgegen den Beobachtungen von Hofmann und Marburg, aus Quecksilberchlorid und Diazobenzolsulfonsäure erhalten. Ferner spricht zugunsten der Rammelsbergschen Formeln, daß sowohl unschmelzbares Präzipitat als Mercuriammoniumchlorid durch Salmiaklösung in schmelzbares Präzipitat übergeht. Umgekehrt werden durch siedendes Wasser sowohl dem schmelzbaren Präzipitat als auch einer Mischung von 1 Mol. Mercuriammoniumchlorid mit $3NH_4Cl$ nur gegen 3 Proz. Stickstoff als Ammoniak entzogen. — Weiter spricht für die Richtigkeit der Rammelsbergschen Formel der Millonschen Base



$N{\langle}^{OH}_{Hg}{}_{Hg} + 2H_2O$ die Existenz nur folgender Salze $N{\langle}^{X}_{Hg}{}_{Hg} + 2H_2O$, während die Formel der Gegner $N{\langle}^{OH}_{H_2}{}_{HgOH}{}_{HgOH}$ auch Salze vom Typus



$N{\langle}^{X}_{H_2}{}_{HgX}{}_{HgX}$ voraussehen lassen sollte, da mit Quecksilber verbundene Hydroxyle dem Körper stark basische Eigenschaften verleihen

(z. B. Phenylmercurihydrat). Dann ist es Rammelsberg möglich gewesen, die Salze zu entwässern, ein Verhalten, welches auch seine Formeln rechtfertigt. Der Verfasser hat dann Mercuriammoniumnitrat durch Behandlung der Millonschen Base mit Salpetersäure, entgegen Hofmann und Marburg, und durch Fällen von Quecksilbernitratlösung mit etwas überschüssigem Ammoniak mit der Zusammensetzung Hg_2NNO_3 erhalten, und ebenso das Bromid sowohl aus der Millonschen Base als auch durch Zerlegung der Verbindung $4\,Hg_2NBr\,.\,5\,NH_4Br$ mit Kalilauge dargestellt. Durch Erhitzen von Salzen, welche Stickstoff an Quecksilber gebunden enthalten, mit den entsprechenden Ammoniumsalzen werden dieselben unter Ammoniakentwickelung in einfache Quecksilbersalze zersetzt; dasselbe tritt ein beim längeren Erhitzen von Quecksilberoxyd mit Halogenammonium. Als Zwischenprodukt bildet sich aber stets Mercuriammoniumsalz, welches mit weiterem Halogenammonium sich vereinigt. Dieses Salz zersetzt sich dann erst sekundär beim weiteren Erhitzen mit überschüssigem Halogenammonium. Der Verfasser nimmt nach seinen Untersuchungen mit Recht nur die Existenz eines Typus von Quecksilberstickstoffverbindungen an: Hg_2NX, welcher sich mit weiterem Halogenammonium zu Doppelsalzen zu vereinigen vermag. *Ltm.*

C. Ray. Über die Einwirkung von Mercuro- und Mercurinitriten auf die Nitrite des Silbers und des Natriums[1]. — Fällt man aus einer neutralen Lösung, welche Mercuro- und Mercurinitrit enthält, das Mercurosalz mit Natriumchlorid aus, so entsteht in dem Filtrate vom gebildeten Mercurochlorid beim freiwilligen Verdunsten, hervorgerufen durch einen geringen Überschuß an Chlornatrium, ein basisches, orangerot gefärbtes Mercurichlorid, welchem der Verfasser die Zusammensetzung $HgCl_2\,.\,2\,HgO\,.\,{}^1/_2\,H_2O$ zuspricht. Setzt man zu einer Mercuronitritlösung Silbernitrit hinzu, so bildet sich nach und nach eine Ausscheidung von metallischem Quecksilber und bei konzentrierten Lösungen auch von kristallisiertem Silber, indem das Mercuronitrit in Mercurinitrit übergeht. Auch bei Gegenwart von Natriumnitrit zersetzt sich das Mercuronitrit in Mercurinitrit und freies Quecksilber. *Ltm.*

L. Ferrand. Über einige metallische Sulfophosphide. — Bespricht auch Quecksilbersulfophosphide; vergl. diesen JB., S. 483. *Bdl.*

Berthelot. Einwirkung von Argon und Stickstoff auf organische Quecksilberverbindungen[2]. — Der Verfasser hat die elek-

[1]) Chem. News 79, 211—212. — [2]) Compt. rend. 129, 378—379.

trische Entladung (Primärkreis 6 Volt) auf verschiedene organische Quecksilberverbindungen bei Gegenwart von Argon bezw. Stickstoff einwirken lassen. Quecksilberdimethyl wird bei Anwesenheit von Argon in Wasserstoff, Äthan und metallisches Quecksilber zersetzt, ohne daß Argon in Reaktion träte. Stickstoff wird unter denselben Bedingungen absorbiert (0,22 N_2) und es bildet sich Wasserstoff und Methan ($H_2 + {}^1/_4 CH_4$) und ein stickstoffhaltiger Körper, $C_2H_{3,4}N_{0,60}$. Die Bildung desselben Körpers hat der Verfasser auch bei anderen organischen Quecksilberverbindungen wahrgenommen. Argon wirkt im Gegensatz hierzu auf Quecksilberdiphenyl unter Einfluß der elektrischen Entladung ein, es wird in ziemlich bedeutenden Mengen absorbiert. *Ltm.*

Berthelot. Über organische Metallverbindungen: Quecksilberderivate[1]). — Der Verfasser hat die Verbrennungs- und Bildungswärmen aus den Elementen für das Quecksilberdimethyl, -diäthyl und -diphenyl bestimmt:

	$Hg(CH_3)_2$ kal.	$Hg(C_2H_5)_2$ kal.	$Hg(C_6H_5)_2$ kal.
Molekulare Verbrennungswärme	430,8	733,6	1563,8
Bildungswärme aus den Elementen	— 36,8	— 12,8	— 88,5

Diese Quecksilberverbindungen sind also sämtlich endotherme Verbindungen. Zu ihrer Darstellung muß man sich daher indirekter Reaktionen, welche auf doppelter Umsetzung beruhen, bedienen. Diese liefern die nötige Energie, um die Vereinigung des Quecksilbers mit den organischen Radikalen überhaupt möglich zu machen. Die folgende Tabelle gibt einen Vergleich der Verbindungswärmen der Radikale mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen und mit Quecksilber:

$(CH_3)_2 + H_2 = 2\,CH_4$ (gasförmig) . . . . + 18,5 kal.
$(CH_3)_2 + Hg = Hg(CH_3)_2$ (flüssig) . . . . — 59,5 „
$(C_2H_5)_2 + H_2 = 2\,C_2H_6$ (gasförmig) . . . + 12 „ ungefähr
$(C_2H_5)_2 + Hg = Hg(C_2H_5)_2$ (flüssig) . . . — 48 „ „
$(C_6H_5)_2 + H_2 = 2\,C_6H_6$ (krist.) . . . . . . + 29,9 „
$(C_6H_5)_2 + Hg = Hg(C_6H_5)_2$ (krist.) . . . . — 55 „ *Ltm.*

[1]) Compt. rend. **129**, 918—920.

H. Ley und H. Kissel. Beiträge zur Chemie des Quecksilbers[1]). — Die Verfasser haben die molekularen Leitfähigkeiten verschiedener Salze des zweiwertigen Quecksilbers und einiger Stickstoffverbindungen desselben untersucht. *Quecksilbercyanid* zeigt im Gegensatze zu dem Chlorid und Bromid nur ganz geringe Leitfähigkeit, ein Umstand, der im Einklange steht mit dem Ausbleiben der Quecksilber-Ionenreaktionen des ersteren, z. B. beim Versetzen der Lösung mit Jodkalium oder Kalilauge. *Quecksilberacetamid*, *-glycocoll* und *succinimid* haben äußerst geringe Leitfähigkeit ($\mu = 0{,}10$ bis $0{,}38$ bei $v = 32$), zeigen sich beständig gegen OH-Ionen, sind aber sehr empfindlich gegen H-Ionen: durch Chlorwasserstoff werden z. B. die Verbindungen in freies Amid und Quecksilberchlorid zersetzt, wie durch Bestimmung der Leitfähigkeit, welche den Betrag des Quecksilberchlorids annimmt, bewiesen wird. Die Verbindungen zeigen schwach basischen Charakter, Quecksilberacetamid und -glycocoll lassen sich sogar scharf mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator titrieren. Durch Jodkalium werden die Verbindungen zersetzt. Bei Quecksilbersalzen von Sauerstoffsäuren ist zwischen solchen von starken und solchen schwacher Säuren zu unterscheiden. Erstere, zu denen das *Perchlorat* gehört, zeigen bedeutend höhere Leitfähigkeit als letztere, z. B. *Propionat*, *Acetat* u. s. w., und es ordnet sich die Leitfähigkeit der Quecksilbersalze in dieselbe Reihenfolge, wie diejenige der zugehörigen Säuren. Bei steigender Verdünnung tritt durch gleichzeitige Hydrolyse noch bedeutende Steigerung der Leitfähigkeit ein. Durch Bestimmung der Leitfähigkeit der Quecksilbersalze von Säuren, welche in freiem Zustande schwer löslich oder zersetzlich sind, war es den Verfassern somit möglich, die Stärke der zugehörigen Säuren wenigstens der Größenordnung nach zu bestimmen. So wurde auf diesem Wege die Stärke der *salpetrigen Säure* von der Größenordnung derjenigen der Essigsäure gefunden und gleichzeitig festgestellt, daß diese Säure doch als Sauerstoffsäure anzusehen ist, da die Leitfähigkeit ihres Quecksilbersalzes ($\mu = 6{,}3$ bei $v = 32$) bedeutend höher als diejenige der vorher erwähnten Quecksilberamidverbindungen ist. Auch das Methylnitramin ist sowohl in freiem Zustande ($\mu = 5{,}0$ bei $v = 256$) als auch als Quecksilbersalz ($\mu = 2{,}3$ bei $v = 256$) eine Sauerstoffsäure mit der Formel $CH_3N.NO.OH$, während die Leitfähigkeitsbestimmung des Knallquecksilbers ($\mu = 0{,}7 . 10^{-7}$ bei $v = 513$) die Verbindung in dieselbe

[1]) Ber. **32**, 1357—1368.

Klasse wie das Quecksilbercyanid verweist. Es kommt der Knallsäure somit nicht die Formel des Oxims des Kohlenoxyds zu, sondern es ist dieselbe zu formulieren, entweder H–C–N=O oder H–C=N bezw. C–N–H. Besonders bemerkenswert ist das Queck-



silbernitroform. In trockenem Zustande und gelöst in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln ist dasselbe farblos, in dissoziierenden dagegen, besonders in Wasser, ist dasselbe stark gelb gefärbt und eine Leitfähigkeitsbestimmung zeigt, daß das Salz in letzteren Lösungsmitteln stark elektrolytisch und hydrolytisch gespalten ist ($\mu = 237{,}0$ bei $v = 512$). Man wird deshalb nicht fehlgehen, diesem Salze in dissoziierenden Lösungsmitteln die Formel $(NO_2)_2C{=}NO.O\frac{Hg}{2}$ mit Sauerstoffbindung, in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln und in trockener Form die Formel $\frac{Hg}{2}C(NO_2)_3$ zuzuweisen. *Ltm.*

v. Pieverling. Unterscheidung von Quecksilbercyanid und -oxycyanid [1]). — Quecksilberoxycyanid löst sich schwerer in kaltem Wasser als -cyanid, es reagiert im Gegensatze zu letzterem schwach alkalisch, es wird von Ammoniak weiß gefällt, was beim Cyanid bekanntlich nicht der Fall ist, ebenso verhält sich Gerbsäure und Natriumphosphat und Kaliumchromat gemischt mit Ammoniak. Wird Quecksilbercyanidlösung (1:20) mit Jodkaliumlösung (1:3) versetzt, so kristallisieren langsam silberglänzende Kristalle aus, die sich in Ammoniak farblos lösen. Oxycyanidlösung (1:20) färbt sich mit Jodkalium erst gelb und gibt dann auf Zusatz von Ammoniak beim Stehen einen braunen Niederschlag. Dieser wird durch Jodkalium farblos gelöst und gibt obige silberglänzende Kristalle. Oxycyanidlösung wirkt ebenso stark antiseptisch wie Quecksilberchlorid, das Cyanid dagegen weit weniger. *Ltm.*

Willy Wobbe. Unterscheidung von Quecksilbercyanid und -oxycyanid [2]). — Der Verfasser modifiziert die Angaben v. Pieverlings (siehe das vorhergehende Referat): Die Fällung des Quecksilberoxycyanids durch Ammoniak ist im Überschusse des Fällungsmittels löslich, ebenso verhält es sich gegen Natriumphosphat oder Kaliumchromat und Ammoniak. Um mit Jodkalium und Ammoniak eine Fällung zu erhalten, ist es nötig, nicht eine Lösung 1:3 von Jodkalium anzuwenden, sondern eine nur 5 proz.

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 39, 615—616. — [2]) Daselbst, S. 934—935.

Lösung und die Jodkaliumlösung tropfenweise zuzusetzen. Nur so sind die von v. Pieverling angegebenen Reaktionen auf Quecksilberoxycyanid zu erhalten. *Ltm.*

v. Pieverling. Hydrargyrum oxycyanatum [1]). — Der Verfasser antwortet auf die Veröffentlichung von Wobbe (siehe das vorhergehende Referat!), daß die von ihm angegebenen Reaktionen wohl Geltung haben für ein chemisch reines Oxycyanid von höchster Desinfektionskraft. 3 ccm einer 5 proz. Lösung des Oxycyanides sollen mit drei Tropfen einer Jodkaliumlösung 1 : 1 eine intensiv gelbe Färbung geben. Wobbe hat höchstwahrscheinlich ein Handelsprodukt in Händen gehabt, welches ein Gemenge von Oxycyaniden mit Quecksilbercyanid darstellt. Leider gibt der Verfasser keine Auskunft über die Zusammensetzung seines reinen Präparates. *Ltm.*

Silber. Gold.

Alfred Lottermoser. Colloidales Silber und Quecksilber in chemischer Beziehung [2]). — Zur Benutzung für medizinische Zwecke wird das colloidale Silber durch Reduktion von Silbernitrat mit einem Gemische von Ferrosulfat und citronensaurem Ammon als schwarzer Niederschlag gewonnen, welcher über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wird. Das colloidale Quecksilber entsteht durch Reduktion einer möglichst neutralen Lösung von Mercuronitrat mit Stannonitrat und wird ebenso wie das Silber in trockenen Zustand übergeführt. Beide Colloide geben mit Wasser tiefbraune, undurchsichtige Pseudolösungen, welche durch die Alkali- und Ammoniumsalze derjenigen Säuren, die keine unlöslichen Silber- resp. Quecksilbersalze geben, in fester, löslicher Form ausgefällt werden, während alle übrigen Salze und namentlich die Säuren unlösliches Metall abscheiden. Das Fällungsvermögen der Säuren ist proportional ihrer Stärke. Durch Zusatz beständiger Colloide wie Eiweiß oder Gelatine, wird die Fällung verzögert oder verhindert. Reduzierbare Metallchloride, wie $CuCl_2$, $HgCl_2$ und $FeCl_3$, geben Chlorsilber bezw. Mercurochlorid, unter Reduktion der Chloride zu Chlorüren. Oft bleibt hierbei das Silber- und Mercurochlorid colloidal gelöst. Durch Einwirkung freier Halogene auf die Pseudolösungen von Silber und Quecksilber entstehen die Pseudolösungen der entsprechenden Halogenverbindungen dieser Metalle. Beim Quecksilber läßt sich hierbei der Übergang von

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 40, 22—23. — [2]) Therap. Monatsh. 13, 159—162.

Mercuro- in Mercurisalz gut beobachten. In diesen Pseudolösungen der Metalle Silber und Quecksilber hat man es mit Suspensionen feinster Teilchen zu tun, wie sowohl vergleichende, durch Bodländer ausgeführte Fällungsversuche an mechanischen Suspensionen, als die elektrische Zerstäubung dieser Metalle zu Pseudolösungen durch Bredig bewiesen haben. Die colloidalen Metalle Ag und Hg finden in der Medizin Verwendung. *Ltm.*

H. F. Collins. Über die chemischen Reaktionen, die bei der Amalgamation von Silbererzen vorkommen[1]). — Der Verfasser hat verschiedene Versuche zur Reduktion von frisch gefälltem Chlorsilber und Schwefelsilber angestellt und dabei gefunden, daß von dem ersteren, nachdem es mit viel Chlornatriumlösung gemengt worden war, in derselben Zeit die größte Menge durch metallisches Eisen bei Gegenwart von Kupfersulfat reduziert wird. Ferner wirkt auch von den drei Metallen Quecksilber, Eisen und Kupfer das letztere am schnellsten reduzierend auf Chlorsilber in Chlornatriumlösung ein. Die erste Reaktion ist so aufzufassen, daß das Eisen aus dem Kupfersalze metallisches Kupfer abscheidet, welches dann das Chlorsilber zu metallischem Silber reduziert unter Übergang in Kupferchlorür, welches seinerseits durch das überschüssige Eisen sofort wieder zu Kupfer reduziert wird. Im metallurgischen Prozeß wird dann das ausgeschiedene Silber von dem gleichzeitig anwesenden Quecksilber aufgenommen. Die Reduktion von Schwefelsilber verläuft ganz analog. Der Verfasser hat aber weiter festgestellt, daß hier die größte Reduktionswirkung Kupferchlorür bei Gegenwart metallischen Kupfers ausübt, weshalb für die Verarbeitung sulfidischer Silbererze ein Prozeß, bei welchem sich während der Laugung Kupferchlorür bildet, am vorteilhaftesten ist. Dagegen wiegt bei Verhüttung chloridischer Erze in Eisenpfannen die Zeitersparnis, die durch Zusatz von Kupfersulfat bei der Reduktion erzielt wird, nicht die größeren Kosten dieses Verfahrens auf. *Ltm.*

J. Girard. Die Bestimmung des auf versilberte Kupfergegenstände aufgebrachten Silbers[2]). — Von einem gut gereinigten, versilberten Kupfergegenstand wird durch eine Mischung von am besten 9 Volumteilen Schwefelsäure mit 1 Volumteil Salpetersäure, wobei die Schwefelsäuremenge ohne Schaden für die Richtigkeit der Bestimmung zwischen 7 und 12 Volumteilen schwanken darf,

[1]) Chem. News 79, 231—232. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 342—343; Ref. Chem. Centr. 70, II, 975.

nur der Silberbelag gelöst und kann nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und Trocknen des Gegenstandes durch den Gewichtsverlust bestimmt werden. Aus der entstandenen Lösung kann das Silber nach Verdünnung derselben auf das 5- bis 6fache Volumen durch Fällung als Chlorsilber wiedergewonnen werden. *Ltm.*

Guntz. Über ein Silbersuboxyd[1]). — Silberoxyd, welches durch Fällen von Silbernitratlösung mit carbonatfreier Natronlauge dargestellt und bei 150° im Vakuum scharf getrocknet worden ist, zersetzt sich beim Erhitzen auf 250° sehr langsam aber vollständig. Beim Erhitzen im geschlossenen Gefäße auf 358° ist die Zersetzung aber nicht vollständig, es tritt nach 50stündiger Erhitzung ein Gleichgewicht zwischen dem zurückbleibenden Oxyd und dem abgegebenen Sauerstoff ein, welches sich durch einen konstanten Druck von ungefähr 49 Atmosphären geltend macht. Dieser Druck wird auch wieder erreicht, wenn man bei genügender Menge von Silberoxyd etwas Sauerstoff entweichen läßt. Bringt man, je in kleinen Röhrchen enthalten, einmal Silber, dann Silberoxyd in ein geschlossenes Gefäß, in welchem sich soviel Kaliumpermanganat befindet, daß ein 49 Atm. um einige Atmosphären übersteigender Druck durch Sauerstoffentwickelung entsteht, und erhitzt auf 358°, so findet man nach schnellem Abkühlen der Röhrchen, daß das Silber um 3,88 Proz. an Gewicht zugenommen, das Silberoxyd um 3,39 Proz. abgenommen hat. Für $4\,Ag + O = Ag_4O$ berechnet sich eine Gewichtszunahme von 3,67 Proz., für $2\,Ag_2O = Ag_4O + O$ eine Gewichtsabnahme von 3,44 Proz. Somit ist die Existenz des Suboxydes Ag_4O bewiesen. Daher kommt es auch, das Le Chatelier bei seinen Versuchen, unter Druck Silber zu oxydieren, scheinbar nur die Hälfte des angewendeten Silbers oxydieren konnte, es bildete sich Ag_4O, zur Oxydation des Silbers bis zu Ag_2O hätte er viel höhere Drucke, als er benutzte, anwenden müssen. *Ltm.*

Jouniaux. Über die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Silber und die umgekehrte Reaktion[2]). — Bei der Einwirkung trockenen Chlorwasserstoffs auf Silber sowohl als der Reaktion von Wasserstoff auf geschmolzenes Chlorsilber im geschlossenen Gefäße aus Jenenser Glas, bildet sich bei niedriger Temperatur langsam, bei höherer schneller ein Gleichgewichtszustand aus, welcher bei 600° bei beiden Reaktionen derselbe ist. Die Reaktion von Chlorwasserstoff auf Silber beginnt schon bei

[1]) Compt. rend. 128, 996—998. — [2]) Daselbst 129, 883—886.

250°, während Wasserstoff auf Chlorsilber erst von 400° an einwirkt. *Ltm.*

R. Jarry. Untersuchungen über die Dissoziation von verschiedenen Ammoniakverbindungen in Berührung mit Wasser[1]. — Über den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit ist schon früher[2] berichtet worden. *Bdl.*

Albert Colson. Über gegenseitige Verdrängung von Silber und Quecksilber aus den Salzen vergl. diesen JB., S. 258. *Bdl.*

H. Danneel. Über gegenseitige Verdrängung von Silber und Wasserstoff aus dem Jodid vergl. diesen JB., S. 259. *Bdl.*

H. Pélabon. Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelsilber und die umgekehrte Reaktion[3]. — Es besteht die Beziehung $Ag_2S + H_2 \rightleftarrows 2\,Ag + H_2S$. Um nun die Gleichgewichtsbedingungen zu studieren, hat der Verfasser einmal Silber und Schwefelwasserstoff, das andere Mal Schwefelsilber und Wasserstoff in geschlossenen Gefäßen auf bestimmte Temperatur so lange erhitzt, bis Gleichgewicht eingetreten war, dann die Gefäße rasch abgekühlt und den Gasinhalt derselben analysiert. Hierbei hat sich herausgestellt, daß der Gleichgewichtszustand für dieselbe Temperatur immer derselbe ist, in welchem physikalischen Zustande Silber oder Schwefelsilber auch angewendet wird. Das Gleichgewicht ändert sich nicht bedeutend mit der Temperatur, indessen bildet sich doch bei tieferer Temperatur etwas mehr Schwefelwasserstoff als bei höherer. Dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit um so größer, je höher die Temperatur steigt, und ändert sich ganz bedeutend mit der Temperatur. Unterhalb von 180° tritt überhaupt keine Reaktion ein. Merkwürdig ist die Bildung fadenförmigen Silbers durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelsilber bei Temperaturen unterhalb 580°, während bei höheren Temperaturen sich das Schwefelsilber gleichförmig mit metallischem Silber überzieht. *Ltm.*

E. Mulder. Über das Peroxysulfat des Silbers. (5. Mitteilung][4]. — Bei der Elektrolyse einer halbgesättigten neutralen Lösung von Silbersulfat, wobei für Aufrechterhaltung der Neutralität an der Anode durch kontinuierliches Aufpumpen der Lösung mittels einer kleinen Archimedesschen Schnecke auf ein Filter mit Silbercarbonat und Zuführung der ablaufenden neutralen

[1]) Ann. chim. phys. [7] 17, 327—388. — [2]) JB. f. 1897, S. 983, 1536; f. 1898, S. 794. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 402—407. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 91—146.

Lösung zur Anode Sorge getragen wird, entsteht bei Anwendung einer großen Platinschale als Kathode und eines Platindrahtes als Anode an der Anode ein schwarzer, kristallinischer Körper, welcher ein Superoxydsulfat darstellt. Derselbe entwickelt, mit Wasser erwärmt, Sauerstoff, wobei Silbersulfat in Lösung geht, während Silbersuperoxyd zurückbleibt. Hierdurch bestimmte der Verfasser den leicht abgebbaren Sauerstoff aus dem Gewichtsverlust. Beim Verdunsten des Wassers im kalten Vakuum über Schwefelsäure hinterbleibt dann ein Gemenge von Silbersuperoxyd und Silbersulfat, welches er mit Salpetersäure behandelte, abermals zur Trockne verdampfte, dann entweder aus der Gewichtsänderung das Superoxyd berechnete oder den Rückstand mit Alkohol auszog, welcher nur Silbernitrat löst, und das zurückbleibende Silbersulfat bestimmte. Obgleich der Verfasser nun selbst betont, daß der gebildete schwarze Körper sicher mit Silbersulfat und vielleicht auch mit Silbersuperoxyd verunreinigt ist, stellt er doch die Formel $5\,Ag_2O_2 . 2\,(SO_4 . 3\,O . Ag_2)$ auf, deren Richtigkeit zum mindesten sehr anzuzweifeln ist. Ja, er diskutiert sogar Konstitutionsformeln für die zugehörige Überschwefelsäure, denen aber kaum Wert beigemessen werden kann. *Ltm.*

Theodore William Richards und Henry Burnell Faber. Über die Löslichkeit von Brom- und Chlorsilber in Lösungen von Natriumthiosulfat [1]). — 1 g Thiosulfat löst bei 35° in 10 proz. Lösung 0,376 g, in 20 proz. 0,390 g, in 30 proz. 0,397 g und in 50 proz. 0,427 g AgBr. Es wird also in konzentrierter Lösung verhältnismäßig mehr Bromsilber gelöst als in verdünnterer. 1 g Thiosulfat in 20 proz. Lösung löst bei derselben Temperatur 0,454 g AgCl. Daß in diesen Lösungen ein komplexes Ion vorhanden sein muß, zeigt schon das Ausbleiben der Silberreaktionen. Die Verfasser haben diese Annahme noch gestützt, indem sie fanden, daß durch Zufügen von Bromsilber zu einer Natriumthiosulfatlösung deren Schmelzpunkt nicht nur nicht erniedrigt, sondern erhöht wird bis zu einem Maximalwerte, welcher sich durch mehr Bromsilber nicht ändert. Es werden also die Ionen durch Hinzufügung des Silbersalzes zuerst vermindert durch Bildung eines komplexen Salzes. Daß durch Zufügung von mehr Bromsilber keine Änderung des Schmelzpunktes mehr eintritt, ist wahrscheinlich so zu erklären, daß das zunächst entstehende Doppelsalz $Ag_2S_2O_3 . 2\,Na_2S_2O_3 . 2\,H_2O$ in das andere $2\,Ag_2S_2O_3 . 2\,Na_2S_2O_3 . 2\,H_2O$ mit mehr Silbergehalt übergeht. *Ltm.*

---

[1]) Amer. Chem. J. 21, 167—172.

Paul Sabatier. Basische gemischte Kupfersilbersalze [1]). — Ein Salz: $3\,Cu(OH)_2 . 2\,AgNO_3$ wird erhalten in schönen, blauvioletten Prismen, entweder wenn frisch gefälltes Kupferhydroxyd mit $^1/_2$-normaler bis normaler Lösung von Silbernitrat längere Zeit in Berührung bleibt, oder wenn man gleiche Moleküle Kupfernitrat und Silberoxyd aufeinander einwirken läßt. Wendet man im ersteren Falle konzentrierte Silbernitratlösung am besten unter Erwärmung an, so bildet sich das hellblaue Salz: $2\,Cu(OH)_2 . 2\,AgNO_3$, welchem durch Wasser Silbernitrat entzogen wird. Bei Einwirkung von blauem Kupferhydroxyd auf konzentrierte Silberchloratlösung oder von gleichen Molekülen Silberoxyd auf Kupferchloratlösung entsteht das blaue Salz, $2\,Cu(OH)_2 . 2\,AgClO_3$, während bei Anwendung von weniger Silberoxyd sich die Reaktion $4\,Cu(ClO_3)_2 + 3\,Ag_2O + 3\,H_2O = 3\,Cu(OH)_2 . Cu(ClO_3)_2 + 6\,AgClO_3$ vollzieht. Bei Einwirkung von Kupferhydroxyd auf eine gesättigte Silbersulfatlösung entstehen je nach der Natur des angewendeten Kupferhydroxyds die blauen Salze, $3\,Cu(OH)_2 . Ag_2SO_4$ oder $3\,Cu(OH)_2 . Ag_2SO_4 . 3\,H_2O$. Auch ein gemischtes, dithionsaures Salz läßt sich durch Einwirkung von blauem Kupferhydroxyd auf eine Lösung von dithionsaurem Silber gewinnen. Es hat die Zusammensetzung $2\,Cu(OH)_2 . Ag_2S_2O_6$. Die Salze lassen sich, mit Ausnahme des Sulfates, auch durch Einwirkung von Silberoxyd auf die Kupfersalze gewinnen. *Ltm.*

Berthelot und Delépine. Über ammoniakalisches Silbernitrat [2]). — Thermochemische Untersuchungen über die Bildung des ammoniakalischen Silbernitrats haben ergeben, daß dieses das Nitrat eines den stärksten Alkalien an die Seite zu stellenden komplexen Oxydes, $[NH_3(NH_3Ag)]_2O$, ist. Die Bildung des Nitrats desselben (es sind auch schon das Hyposulfat, Sulfat und Chlorat bekannt) kommt so zustande, daß zunächst sich aus 1 Mol. Silbernitrat und 1 Mol. Ammoniak ein Äquivalent Silberoxyd und Ammoniumnitrat bildet mit einer Wärmeentwickelung von + 7,25 Kal. Das zweite Äquivalent Ammoniak bildet unter Entwickelung von + 6,0 Kal. $^1/_2\,(NH_3Ag)_2O$, welches sich sofort mit dem Ammoniak des Ammoniumnitrats zu $^1/_2\,[NH_3(NH_3Ag)]_2O$ vereinigt. Die Bildung des ammoniakalischen Silbernitrates geht also mit einer Wärmeentwickelung von + 13,25 Kal. vor sich. Der Verfasser fand experimentell + 13,35 Kal. Die Reaktion $Ag_2O + n\,NH_3$ entwickelt + 10,45 Kal. Da nun $Ag_2 + 2\,HNO_3$

[1]) Compt. rend. 129, 211—213. — [2]) Daselbst, S. 326—330.

(verdünnt) + 10,4 Kal. entwickelt und $2\,AgNO_3 + 4\,NH_3$ unter Bildung des komplexen Salzes + 26,5 (2 × 13,25 Kal.) gibt, so würde die Bildung des komplexen Salzes aus Silber, Salpetersäure und Ammoniak eine Wärmetönung von + 36,9 Kal. ergeben. Die Neutralisationswärme des komplexen Oxydes mit Salpetersäure würde sonach $^1/_2$(36,9 — 10,45) = 13,22 Kal. betragen, ein Beweis für die Stärke der komplexen Base. Daß die Wärmetönung für die Bildung des Oxydes $(NH_3Ag)_2O$ + 12,0 Kal. oder für $^1/_2$ $(AgNH_3)_2O$ + 6,0 Kal. beträgt, ergibt sich auch aus folgender Betrachtung: Ag_2O geht durch $4\,NH_3$ in das gelöste, komplexe Oxyd $Ag_2O.4\,NH_3$ über mit einer Wärmeentwickelung von + 10,4 Kal. Die Zersetzung des Ammoniumnitrates, $2\,NH_4NO_3$, gibt — 24,9 Kal. und die Vereinigung der so frei gewordenen Salpetersäure mit dem Argentammoniumoxyd entwickelt + 26,5 Kal. Diese drei Daten zusammengenommen geben + 12,0 Kal. (2 × 6,0 Kal.). Man erhält also dieselbe Wärmetönung, ob man freies Silberoxyd mit überschüssigem Ammoniak behandelt, oder ob man Silbernitrat mit Ammoniak im Verhältnis $Ag_2O + 4\,NH_3$ zusammenbringt. Somit ist bewiesen, daß nur *ein* ammoniakalisches Silberoxyd besteht. Das feste Nitrat $[NH_3(NH_3Ag)]NO_3$ hat die Lösungswärme (4 Liter) — 8,96 Kal. und (2 Liter) — 8,58 Kal. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt für das feste Salz + 87,15 Kal., für das gelöste + 78,45 Kal. $AgNO_3 + 2\,NH_3$ entwickelt + 34 Kal. Es ergibt sich hieraus der explosive Charakter des Salzes, denn seine Zersetzung ergibt: $[NH_3(NH_3Ag)]NO_3$ (fest) = $3\,H_2O$ (flüssig) + 3 N + Ag + 119,85 Kal., oder wenn das Wasser als gasförmig angenommen wird, + 87,15 Kal. *Ltm.*

L. Ferrand. Über einige metallische Sulfophosphide. Bespricht auch Silbersulfophosphide; vergl. diesen JB., S. 483. *Bdl.*

A. Dietzel. Über die elektrolytische Scheidung armen güldischen Silbers[1]. — Bei der elektrolytischen Kupfergewinnung aus armem güldischen Silber, welches 5 bis 7 Proz. Au, 22 bis 50 Proz. Ag, 40 bis 65 Proz. Cu enthält, verfährt der Verfasser so, daß ein Elektrolyt mit 2 bis 5 Proz. Kupfer und 0,05 bis 0,4 Proz. Salpetersäure zwischen den am Boden eines Kastens in umgekehrter Dachform angeordneten Anoden, welche aus dem in Plattenform gegossenen Güldisch bestehen, und den von diesen durch ein Leinwandfilter, um etwa von den Kathoden abfallendes Kupfer festzuhalten, getrennten, drehbaren, trommelförmigen

[1] Zeitschr. Elektrochem. 6, 81—85.

Kupferkathoden bei einer Stromdichte von ungefähr 150 Amp/qm und einer mittleren Badspannung von $2^1/_2$ bis 3 Volt elektrolysiert. Die Lauge fließt in dem Maße kontinuierlich ab, als sie dem Kathodenraume zufließt. Sie wird dann durch Altkupfer entsilbert und geht nach dem Ansäuern mit Salpetersäure so lange wieder in den Betrieb zurück, bis sie an Zink und anderen nicht fällbaren Metallen zu reich geworden ist; sie wird dann aufgearbeitet. Bei der Fällung des Silbers mit Altkupfer wird die Lauge schließlich neutral und in diesem Zustande fällt das Eisen als basisches Oxydsalz aus, ein Vorgang, der durch Lüftung befördert wird. Der Anodenschlamm endlich wird mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, der Rückstand in Königswasser gelöst; Chlorblei, Chlorsilber und Zinnsäure werden abfiltriert; aus der Lösung wird Gold durch Eisenchlorür rein gewonnen. Bei Regeneration der Eisenlösung wird dann Platin durch Eisen gefällt. *Ltm.*

F. W. Traphagen und W. M. Copleigh. Eine Neuerung in der Cyanidbehandlung [1]). — Die Verfasser stellten durch Versuche fest, daß für die Gold- und Silbergewinnung aus den Schlämmen (slimes) besonders geeignet eine Laugung mit stark verdünnter Cyankaliumlösung (0,3 bis 0,5 proz.) unter Zusatz von Kalk ist, weil dann die größte Ausbeute an Edelmetall und ein klares Absetzen der gelaugten Schlämme erzielt werden kann. *Ltm.*

F. W. Traphagen und W. M. Cobleigh. Weitere Notizen über die Behandlung der Schlämme mit Cyanid [2]). — Die Verfasser haben Versuche angestellt, welche zeigen, daß ein geringer Zusatz von Kalkmilch bei der Laugung der Schlämme mit Cyankaliumlösung sowohl das Absetzen des Niederschlages beschleunigt, welches ohne diesen Zusatz ungeheuer langsam und unvollkommen geschieht, als auch die Ausbeute an Gold steigert. Vor den Verfassern sind dieselben Untersuchungen schon von Ellis ausgeführt worden. *Ltm.*

Henry Louis. Notizen über den Cyanidprozeß der Goldextraktion [3]). — Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung über die Erkenntnis der Einwirkung von Cyankaliumlösung auf Gold, beschreibt der Verfasser die an verschiedenen Orten üblichen Verfahren der Goldgewinnung aus den Erzen. Meistens wird das zunächst zerkleinerte Erz zuerst mit Quecksilber be-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 112—113. — [2]) Daselbst, S. 562—563. — [3]) Daselbst, S. 229—231.

handelt und dann mit Wasser über amalgamierte Kupferplatten geleitet; doch wird bei letzterer Behandlung der metallische Kontakt bald gestört durch oberflächliche Bildung eines basischen Kupfercarbonates, eventuell auch basischen Sulfates. Der eigentliche Cyanidprozeß rührt her von Mac Arthur und Forrest und wurde zuerst in Neuseeland eingeführt, dann aber im größten Maßstabe in den Witwatersrandminen Südafrikas zur Gewinnung des Goldes aus den Erzteilen, welche sich der Amalgamation entziehen. Dann wird dieses Verfahren ebenfalls in Australien und Nordamerika angewendet. Die Cyankaliumlösung wird in einer Stärke von 0,15 bis 0,3 Proz. angewendet oder auch stärker verdünnt mit einem Gehalt von 0,01 bis 0,1 Proz. Das Gold wird meistens nach Siemens und Halske elektrolytisch aus diesen Lösungen gewonnen. Häufig wird an einigen Orten auch das Erz, nachdem es totgeröstet ist, direkt dem Cyanidprozeß unterworfen. Endlich wird noch ein Prozeß von Sulman und Teed erwähnt, bei dem Cyankalium mit Bromcyan zur Laugung benutzt wird, $2\,Au + 3\,KCN + CNBr = 2\,KAu(CN)_2 + KBr$. Es wird hierdurch eine noch höhere Ausbeute an Gold erzielt, jedoch bietet die hohe Giftigkeit, verbunden mit der leichten Flüchtigkeit des Bromcyans, sehr große Nachteile. *Ltm.*

E. Noelting und G. Forel. Über den Einfluß einiger oxydierender Körper auf die Löslichkeit von Gold in Alkalicyaniden[1]). — Die Cyanide der Alkalimetalle lösen unter Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs das Gold nach der Gleichung $4\,KCN + 2\,Au + O + H_2O = 2\,KAu(CN)_2 + 2\,H_2O$. Die Wirkung wird unterstützt durch manche Oxydationsmittel, von denen einige auch in der Technik Anwendung finden. Die Verfasser haben in dieser Beziehung eine ganze Reihe organischer Körper untersucht und die mit diesen Körpern versetzte Cyanidlösung verglichen bezüglich ihres Goldlösungsvermögens mit reiner Cyanidlösung gleicher Stärke. Sehr stark erhöhen das Lösungsvermögen der Cyanidlösung Nitrobenzol und eine Reihe von aromatischen Nitrosoverbindungen, wie die Nitrosonaphtole, α-nitroso-β-naphtoldisulfonsaures Natrium und Dinotrosoresorcin, weniger stark o-Nitrophenol, Ferricyankalium, Ammoniumpersulfat, Chinondichlorimid, Pikrinsäure, isopurpursaures Natrium und Terpentinessenz, nicht fördernd, aber auch nicht hindernd wirken Kaliumnitrit und vanadinsaures Ammonium. Es

[1]) Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1899, S. 28—43; Ref. Chem. Centr. **70, I**, 823—824.

verringern das Lösungsvermögen der Cyanidlösung Äther, die Chinone und Fuchsin, es heben es endlich ganz auf Methylenblau und Ponceau 2 R. Die Verfasser haben die Einwirkung unter verschiedenen Zeit-, Konzentrations- und Temperaturverhältnissen untersucht und die Ergebnisse in Tabellen eingeordnet. *Ltm.*

S. Kurovszky, G. Gschwandtner und H. Schuster. Verfahren zur Verarbeitung von Erzen, Rückständen und dergl., die edle Metalle, hauptsächlich Gold, enthalten. [D. R.-P. Nr. 103730][1]). — Die bedeutenden Goldverluste, die bei allen angewendeten Verfahren unausbleiblich sind, stammen vorwiegend daher, daß der Goldgehalt nicht in genügendem Maße aufgeschlossen und so ein bedeutender Teil derselben für die angewendeten Cyanidlösungen unzugänglich gemacht wird. Nach dem vorliegenden Verfahren werden die Edelmetall enthaltenden Stoffe zur Entfernung anderer Metalle, z. B. Blei und Kupfer, sowie von Schwefel, Arsen und dergl., vor dem Auslaugen mit einer Cyanidlösung einer chlorierenden Röstung unterworfen und sodann zweckmäßig mit einer Kochsalzlösung oder heißem Wasser ausgelaugt. *Op.*

Emil Bohon. Fällung von Sulfosalzen, insbesondere der Edelmetalle. [D. R.-P. Nr. 104184][2]). — Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet eine neue Fällungsmethode für Sulfosalze, welche man durch Schwefelung, insbesondere von edelmetallhaltigen Erzen gewonnen hat. Die Erfindung besteht darin, diese Fällung mittels Chlorammonium, welches, vorher oder zusammen mit der die Sulfosalze enthaltenden Lauge vermischt, in breiigen Zustand versetzt wird, vorzunehmen. Die Schwefelung besteht in der Vermischung des fein verteilten Erzes mit passenden Mengen eines Alkalisalzes und Kohle oder Schwefel, worauf das Gemisch unter Abschluß der Luft erhitzt wird, bis es eine breiige Beschaffenheit besitzt. Dieses Produkt der Schwefelung wird alsdann in Wasser geworfen, wobei es sich teils absetzt, teils auflöst. Der aufgelöste Teil enthält die größte Menge des Edelmetalls wie auch Arsenik und Antimon, welche bei der Schwefelung nicht verflüchtigt sind. Durch Zusatz von Chlorammonium wird alsdann aus der Lösung der genannte Gehalt an Edelmetall gefällt. Die Fällung mit Chlorammonium hat gegenüber der Fällung mit Säuren den Vorteil, daß die schädlichen Metalloide, d. h. Arsen und Antimon, in Lösung bleiben, während das Edelmetall vollständig gefällt wird, so daß man also ein leicht weiter zu behandelndes Fällungsprodukt erhält. *Op.*

[1]) Patentbl. 20, 657. — [2]) Daselbst, S. 760.

August Żags von Mażrimmen. Elektrolyt zum Vergolden von Metallen. [D. R.-P. Nr. 103155][1]. — Verfasser hat gefunden, daß die nachstehend angegebenen Erd- und Erdalkalimetalle sich aus ihren Salzlösungen im Beisein eines anderen Metallsalzes elektrolytisch leicht ausfällen lassen und daß zur regulinischen Abscheidung der alkalischen Erdmetalle Baryum, Strontium, Magnesium und Calcium und der Erdmetalle Beryllium und Aluminium ein Gemenge von Gold- und Kupfercyanür erforderlich ist. Man erhält durch die Mischung eines Salzes der angegebenen Erdalkali- und Erdmetalle mit einem Gold- und Kupfersalz in wässeriger und alkalischer Lösung mittels der Elektrolyse hochgelbe und sehr widerstandsfähige Niederschläge, welche zum Vergolden von minderwertigen Metallen sehr geeignet sind, indem dadurch nicht allein viel an Gold gespart, sondern auch eine haltbare Vergoldung erzielt wird. — Zur Herstellung des Elektrolyten nimmt man auf 100 Tle. destilliertes Wasser 2 Tle. Kupfercyanür oder ein anderes, in einer wässerigen Cyankalilösung lösliches Kupfersalz und 1 Tl. Goldcyanür und löst dieses Gemenge in Wasser mit Cyankalium oder Cyannatrium auf. Alsdann löst man 1 Tl. Chlorsalz eines von den oben angegebenen Erdalkali- oder Erdmetallen in Wasser auf. Diese saure Salzlösung neutralisiert man entweder mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien oder Cyankali und gießt dann diese Lösung zu der ersteren Lösung. Um eine gleichmäßig regulinische Fällung dieser drei Metalle zu bewirken, setzt man noch salpetersaures Ammoniak zu. Ein besseres Resultat erzielt man, wenn man dem Elektrolyten so lange 40grädige Salpetersäure zusetzt, bis das in Lösung gewesene Metallsalz ausgefällt ist und diesen Niederschlag dann durch Zusatz von Ammoniak oder Cyankali in Lösung bringt. Als Anode nimmt man am besten Gold; aber auch Platin und Retortenkohle eignen sich. Die Stromstärke muß auf 1 qm Kathodenfläche mindestens 30 Amp. bei 4 Volt Spannung betragen. *Op.*

P. V. Gladkov. Über die Eigenschaft von Pyrit, aus Goldlösungen Gold niederzuschlagen[2]. — Da sich in der Natur oft das Gold auf Pyrit vorfindet, so machte der Verfasser Versuche, ob Pyrit aus Goldlösungen Gold niederzuschlagen imstande ist. Namentlich kupferhaltiger Pyrit, Chalkopyrit, schlägt aus einer stark verdünnten Goldchloridlösung binnen kurzer Zeit alles Gold als Metall nieder, aber auch kupferfreier Pyrit wirkt ebenso. In der

[1]) Patentbl. 20, 525. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 58, 497—498.

entgoldeten Lösung läßt sich Salzsäure, Schwefelsäure und Kupfer bezw. Eisen als Oxydsalz nachweisen. Man könnte annehmen, daß es der an der Luft in Ferrosulfat umgewandelte Pyrit ist, welcher die Reduktion des Goldes bewirkt; weitere Versuche mit reinem unzersetztem Pyrit haben aber die gleiche Wirksamkeit dieses letzteren ergeben. *Ltm.*

W. Witter. Beiträge zur Untersuchung des Goldes[1]). — Für eine technische Goldprobe, z. B. behufs Ankaufs einer großen Menge des Edelmetalls, ist eine Analyse vollkommen ausgeschlossen, da dieselbe viel zu lange Zeit in Anspruch nimmt. Es ist nun von Bock[2]) behauptet worden, daß die Kupellationsmethode den heutigen Anforderungen nicht mehr entspricht. Der Verfasser hat aber durch eine ganze Reihe von Versuchen festgestellt, daß dieselbe wohl genau ist: und zwar bis zu einem Fehler von $\pm$ 0,2 Prom. Allerdings ist hierbei neben peinlicher Einhaltung der Kupellationsvorschriften und guten Materials auch eine bestimmte Temperatur beim Abtreiben nötig, welche für Goldsorten größerer Reinheit höher liegt (für platinhaltiges am höchsten) als für solche, welche kupfer- oder gar kupfer- und silberhaltig sind. Diese Temperatur wird am besten durch einen Vorversuch annähernd ermittelt. Bock verfährt bei seiner Probe so, daß das Gold zunächst mit Silber zusammengeschmolzen und das entstandene Goldsilberkorn zu einem Röllchen ausgewalzt wird, welches, wie bei dem alten Verfahren, mit Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 spez. Gew. zu kochen ist. Das ausgekochte Röllchen wird dann in einem Platinsieb als Anode kürzere Zeit der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen, dann gewaschen, geglüht und gewogen. Die Resultate sind ebenso genau wie die der Kupellationsmethode und die Bocksche Methode hat den großen Vorteil, daß sie leicht, schnell und ohne große Übung, welche beim alten Verfahren notwendig ist, ausgeführt werden kann. Sie ist aber bei stärker verunreinigtem Golde nicht anwendbar, weil dieses auch mit Silber legiert, zur Ausrollung zu spröde ist. *Ltm.*

L. Vanino und L. Seemann. Untersuchungen über das Gold (I. Mitteilung). Zur quantitativen Bestimmung des Goldes und über seine Trennung von Platin und Iridium[3]). — Die Verfasser beschreiben als ausgezeichnet genaue und schnell auszuführende Methode zur Bestimmung des Goldes, welche auch zur

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 522—525. — [2]) Daselbst 21, 973; 22, 358; JB. f. 1898, S. 806. — [3]) Ber. 32, 1968—1972.

Trennung desselben von Platin und Iridium zu verwenden ist, da diese Metalle durch das angewendete Reduktionsmittel nicht reduziert werden, die folgende. Die Lösung wird alkalisch gemacht, mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und endlich zweckmäßig noch schwach erwärmt. Nachdem dann dieselbe mit Salzsäure versetzt ist, wird das ausgeschiedene Gold abfiltriert und gewogen. Silber läßt sich ebenso wie Gold quantitativ mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung bestimmen. Die Verfasser haben dann die wichtigsten Reaktionen auf Gold verglichen und gefunden, daß sowohl mit Wasserstoffsuperoxyd als auch durch Reduktion mit Zink in einer Lösung, die etwas Arsensäure, Eisenchlorid und Salzsäure enthält, noch 0,000 03 g Gold in 10 ccm Flüssigkeit nachweisbar ist, während alle übrigen Reaktionen auf Gold weniger empfindlich sind. *Ltm.*

L. Vanino. Zur Bestimmung des Goldes im Goldchlornatrium [1]). — Der Verfasser empfiehlt zur Bestimmung des Goldes im Goldchlornatrium Reduktion in alkalischer Lösung mit Formaldehyd am besten unter Erwärmung auf dem Wasserbade. Das gefällte Gold läßt sich im allgemeinen gut filtrieren, nur wenn es aus sehr verdünnter Lösung reduziert ist, muß es längere Zeit mit verdünnter Salzsäure unter Umschwenken digeriert werden, um es dichter zu machen. Nach Trocknen bei 180° oder vorsichtigem Glühen im Porzellantiegel wird es gewogen. *Ltm.*

F. A. Gooch und Frederick H. Morley. Die jodometrische Bestimmung des Goldes [2]). — Bei der Titration des durch Einwirkung von Jodkalium auf Aurichlorid freigewordenen Jods mit Natriumthiosulfat tritt unter Anwendung von Stärke als Endreaktion nicht vollständige Entfärbung, sondern zunächst eine schwache Rosafärbung auf. Peterson [3]) gibt an, bei dieser Titration immer anderthalbmal so viel Thiosulfat, als der theoretischen Menge entspricht, verbraucht zu haben und schiebt diesen Mehrverbrauch auf Bildung eines Goldnatriumthiosulfates. Die Verfasser haben diesen Befund nicht bestätigen können, haben im Gegenteil gefunden, daß bei Anwendung derselben Menge Goldes mit dem Anwachsen der Verdünnung der Thiosulfatverbrauch fällt. Jedoch kann ein größerer Zusatz von Jodkalium zur Goldlösung den Fehler verringern. Sie sind bei diesen Titrationen so ver-

[1]) Pharm. Centr.-H. **40**, 275—276. — [2]) Sill. Am. J. [4] **8**, 261—266; Zeitschr. anorg. Chem. **22**, 200—206. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **19**, 63; JB. f. 1898, S. 812.

fahren, daß sie zunächst mit Thiosulfat gänzliche Entfärbung der Lösung bewirkten und dann mit Jodlösung die schwache Rosafärbung eben wieder herstellten. Bei Anwendung sehr verdünnter Titrierflüssigkeiten ($^1/_{100}$ normal oder besser $^1/_{1000}$ normal) ist diese Methode der Goldbestimmung allerdings nur, wenn es sich um Bestimmung sehr kleiner Mengen handelt, als eine vollkommen genaue zu bezeichnen. Es werden dann durch 1 Mol. Goldchlorid oder 1 At. Gold 2 Äquivalente Jod aus Jodkalium freigemacht, welche ihrerseits 2 Mol. Natriumthiosulfat verbrauchen: $AuCl_3 + 2\,KJ = 2\,KCl + AuCl + J_2$; $2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$. *Ltm.*

W. Hittorf und H. Salkowski. Über die Säure $AuCl_3.H_2O$ vergl. diesen JB., S. 801. *Bdl.*

Platingruppe.

Willett Lepley Hardin. Derivate und Atomgewicht des Palladiums[1]). — Es werden die dem Palladiumdiammoniumchlorid entsprechenden Salze mit aromatischen Aminen beschrieben. Sie entstehen durch Zusatz einer Lösung der Base zu der halogenwasserstoffsauren Lösung der Halogensalze des zweiwertigen Palladiums als in der Säure unlösliche, im Überschuß der Base lösliche Niederschläge der Konstitution $Pd<^{NRH}_{NRH}$, wobei R das an Stickstoff gebundene Radikal, H ein Halogen bedeutet. Es wurden beschrieben *Diphenylpalladiumdiammoniumchlorid und -bromid*, *Dipyridinpalladiumchlorid*, *Dipiperidinpalladiumchlorid und Dichinolinpalladiumchlorid und -bromid.* Die vier letzten werden vom Verfasser Dipyridin- bezw. Dipiperidin-, Dichinolinpalladiumdiammoniumchlorid bezw. -bromid genannt. Ein in entsprechender Weise mit einem fetten Amin hergestellter Niederschlag entsprach nicht genau der Formel $PdCl_2\,2\,C_2H_5NH_2HCl$. Das Diphenylpalladiumdiammoniumchlorid und -bromid wurden nun zur Bestimmung des Atomgewichtes des Palladiums benutzt, das nach der ausführlich besprochenen Literatur noch nicht exakt genug bestimmt ist. Zur Darstellung des Salzes werden nach der Methode von Keller und Smith wiederholt gereinigtes Metall und sonst genau untersuchte und gereinigte Reagenzien verwandt. Aus abgewogenen Mengen des Salzes wird durch Reduktion das Palladium metallisch gewonnen und daraus in drei Serien von

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 943—955.

Versuchen das Atomgewicht berechnet. Die höchsten Differenzen waren in der ersten Serie 0,16, in der zweiten 0,11, in der dritten 0,07, die Mittelwerte der ersten Serie 107,006, der zweiten 107,036, der dritten 107,000. Aus diesen drei ergibt sich der Wert 107,014. *Fl.*

Sherard Cowper-Coles. Mitteilungen über elektrolytische Abscheidung von Palladium [1]). — Aus einer 0,62- bis 1 proz. Lösung von Palladiumammoniumchlorid scheidet ein Strom von 0,12 Amp. und 4 bis 5 Volt bei etwa 25° auf Palladium- oder Kohleanode, am besten Palladium, metallisch glänzend ab. Dieses ist sehr hart, oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, in der Wärme auch noch sehr langsam und eignet sich als Schutzschicht für parabolische Spiegel ausgezeichnet, wobei sein zurzeit durch die geringe Verwendbarkeit hervorgerufener billiger Preis zu statten kommt. *Fl.*

Hodgkinson, Waring und Desborough. Einige Experimente, um, wenn möglich, bestimmte Legierungen von Platin und Palladium mit Cadmium, Zink und Magnesium zu erhalten [2]). — Dünne Blättchen von Platin oder Palladium werden bei Temperaturen über dem Siedepunkt der flüchtigen Metalle im Wasserstoffstrome oder Vakuum den Metalldämpfen ausgesetzt. Bei Platin und Cadmium entsteht sehr schnell die Verbindung $PtCd_2$, auf welche Analyse und spezifisches Gewicht stimmt. Mit Zink erhält man je nach Temperatur und Versuchsbedingungen verschieden zusammengesetzte Produkte ohne einfache Formel. Magnesium wurde von Glas und Porzellan zu stark absorbiert. Es scheint die Verbindung $PtMg_2$ zu entstehen. Palladium verbindet sich fast gar nicht mit Cadmium, ein wenig mit Zink, ebenso verhält sich Nickel. *Fl.*

M. Vèzes. Über die komplexen Salze des Palladiums. Palladoxalate [3]). — In gleicher Weise, wie das entsprechende Platinsalz [4]), entsteht auch das *Palladoxalat des Kaliums*, $Pd(CO_2CO_2)_2K_2 + 3H_2O$, durch einfache Umsetzung des Chloropalladits in neutraler Lösung. Man erhält es aber auch aus dem Kaliumpalladonitrit, $Pd(NO_2)_4K_2$, in saurer Lösung. Es ist in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Bei längerem Erhitzen auf 80° zersetzt es sich. Mit Salzsäure setzt es sich wieder zu Chloropalladit, mit salpetrigsaurem Kalium zu Kaliumpalladonitrit um. *Fl.*

---

[1]) Chem. News 79, 280. — [2]) Daselbst 80, 184. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 172. — [4]) Vergl. diesen JB., S. 803.

N. S. Kurnakow und N. J. Gwosdarew. Über die Äthylendiaminverbindungen des Palladiums [1]). — Äthylendiamin + Kaliumpalladochlorid, (K_2PdCl_4), gibt zuerst einen rosa gefärbten Niederschlag [wahrscheinlich ($PdCl_2$ 2 en)($PdCl_2$) (en = Äthylendiamin)], der im Überschuß von Äthylendiamin löslich ist. Daraus kristallisiert $PdCl_2$ 2 en aus. Im Gegensatz zur entsprechenden Platinverbindung geht diese Substanz bei Behandlung mit schwacher Salzsäure leicht in $PdCl_2$ en über, welche wieder beim Stehenlassen mit Thioharnstoff $PdCl_2\,4\,CSN_2H_4$ gibt. Mithin verhält sich das symmetrische oder β-Palladiumderivat wie ein α-Platinderivat. $PdCl_2$ en + starke Salzsäure gibt *Chloropalladit des Äthylendiammoniums*, *$PdCl_2$ (en 2 HCl)*, rotbraune Blättchen mit violettem Schimmer, leicht löslich, aber unbeständig, indem sich ein Niederschlag von $PdCl_2$ en bildet. Je nach der Konzentration der Salzsäure ist also das Gleichgewicht $PdCl_2$ (en 2 HCl) $\rightleftarrows$ $PdCl_2$ en + 2 HCl schwankend. *Fl.*

E. Leidié. Über die wasserfreien Sesquichlorüre von Rhodium und Iridium [2]). — Das trockene Sesquichlorid des Rhodiums, Rh_2Cl_6, bildet sich leicht aus den Doppelsalzen der Formel Rh_2Cl_6 6 MCl + x H_2O (wobei M ein Alkalimetall oder Ammonium bedeutet), durch Einwirkung trockenen Chlorwasserstoff- oder Chlorgases bei 360 bis 440° als in Wasser unlöslicher Rückstand. Am besten ist das Ammoniumdoppelsalz zu verwenden, weil die Chloride der fixen Alkalien häufig eingeschlossen bleiben. Mit Berücksichtigung einiger Maßregeln läßt sich das Sesquichlorid des Rhodiums auch aus der Reaktionsmasse direkt herstellen, aus der die Doppelchloride erst dargestellt werden, ohne deren Kristallisation. Die Doppelchloride des Iridiums mit festen Alkalien sind wesentlich beständiger und verwandeln sich bei noch höheren Temperaturen in die leicht löslichen Doppelsalze des vierwertigen Iridiums. Zur Darstellung verwendet man das Ammoniumiridiumchlorid, $IrCl_4\,2\,NH_4Cl$, welches wasserfrei ist und bei 440° durch Einwirkung trockenen Chlorgases das wasserfreie Sesquichlorid, Ir_2Cl_6, gibt. Beide Sesquichloride sind grünlich-braune, in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliche Körper. Das Rhodiumsalz zersetzt sich in konzentrierter, kalter Kalilauge unter Bildung von Lösungen, die, wie Rh_2O_3, in Alkali reagieren. *Fl.*

U. Antony und A. Lucchesi. Beitrag zur Kenntnis des Rutheniums und seiner Verbindungen. [Vorläufige Mitteilung] [3]). —

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 384—387. — [2]) Compt. rend. 129, 1249—1251. — [3]) Gazz. chim. ital. 29, I, 312—318; 29, II, 82—84.

Bisher ist kein Halogensalz des vierwertigen Ruthens bekannt, welches mit Sicherheit nicht die Gruppe NO enthielte. Diese Salze sind in ihrem Verhalten den Halogensalzen des vierwertigen Platins nicht analog. Verfasser glauben dadurch, daß sie nur die zur Oxydation unbedingt notwendige Menge Salpeter verwendeten und wiederholt mit Salzsäure zur Trockne eindampften, ein Salz der Zusammensetzung $RuCl_4$ erhalten zu haben. Wenigstens erhält man dasselbe Salz, wenn man anstatt Salpeter chlorsaures Kalium verwendet und das Salz hat dem Platinchlorid ähnliche Eigenschaften. Nähere Untersuchungen sollen folgen. Auch zur Darstellung des Rhutensulfats, das nach Joly die Nitrosogruppe enthalten soll, schlagen sie ein Verfahren ein, das diese Gruppe ausschließt, ohne indessen die Verbindung $Ru(SO_4)_2$ identifiziert zu haben. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf diese Verbindung wird in der Wärme das ganze Ruthen niedergeschlagen, in der Kälte bis zu Temperaturen von 50° bleibt ein Teil unter Bildung farbiger Salze gelöst. Schwefligsäureanhydrid erzeugt Dithionat. Schwefelwasserstoff wirkt auf das Chlorid mit oder ohne Nitrosogruppe in derselben Weise, wie auf das Sulfat. Schwefligsäureanhydrid aber färbt die Lösung blau, und es ist Verfassern durch Eindampfen, Aufnehmen in Wasser und Fällung durch Alkohol gelungen, den blauen Körper in Form einer colloidalen Substanz ohne nähere Angaben zu isolieren. In der zweiten Mitteilung geben Verfasser eine genaue Darstellungsmethode des nitrosofreien *Kaliumruthenchlorids*, $RuCl_4 + 2\,KCl$ *oder* K_2RuCl_6, auf welche Zusammensetzung auch die angeführten Analysen stimmen. Es ist ein rotbraunes, kristallinisches Pulver, fast unlöslich in Wasser, ganz unlöslich in Kaliumchloridlösung, in warmem Wasser unter Zersetzung löslich. *Fl.*

L. Brizard. Über ein Doppelnitrit des Rutheniums und Kaliums[1]). — Verfasser beschreibt ein Doppelnitrit der Formel $Ru_2H_2(NO_2)_4\,3\,NO_2K + 4\,H_2O$, welches zu dem auch von ihm beschriebenen Chloride $Ru_2H_2NOCl_3\,3\,KCl\,2\,HCl$ in denselben Beziehungen steht, wie die von Joly u. Vèzes und Joly u. Leidié beschriebenen Nitrite zu dem Chlorid $RuNOCl_3\,2\,KCl$; d. h. das Nitrit entsteht aus dem Chlorid durch Kaliumnitrit und verwandelt sich durch Einwirkung von Salzsäure wieder in das Chlorid zurück. Es ist in Wasser leicht, in konzentrierter Chlorkaliumlösung so gut wie unlöslich und ist bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Compt. rend. 129, 216—217.

sehr stabil. Es gibt bei 100° 4 Mol. Kristallwasser ab und beginnt sich erst wenig unter 360° zu schwärzen. *Fl.*

E. Přiwoznik. Über die Scheidung von platinhaltigem Gold [1]). — Die Trennung von Platin und Gold geschieht folgendermaßen. Durch Digerieren mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,199 wird der größte Teil des Silbers und nur unwesentliche Menge Platin als $Ag_2Pt(NO_2)_4$ gelöst. Dann behandelt man den Rückstand mit Prattschem Königswasser (100 ccm HCl und 43 ccm HNO_3), wodurch Gold neben unwesentlichen Platinmengen gelöst wird. Bei viel Silber bildet sich ein Überzug von Chlorsilber, der von Zeit zu Zeit durch Ammoniak zu entfernen ist. Aus der Goldlösung, die bis zum Vertreiben der Salpetersäure mit Salzsäure erwärmt wird, wird durch Chlorammonium Platinsalmiak gefällt. *Fl.*

J. Perl u. Co. Verfahren zur Herstellung dauernd zündender Platinpillen. [D. R.-P. Nr. 104035] [2]). — Bei der Reduktion von Platinchlorid zu Platinmohr entwickelt sich Chlor oder Salzsäure, die das Material des Selbstzünders angreifen. Beispielsweise entsteht bei der Verwendung von Meerschaum zur Herstellung der bekannten Gasselbstzünder Chlormagnesium, das seiner hygroskopischen Eigenschaften wegen den Zünder bald unbrauchbar macht. Die Zündfähigkeit solcher Zünder kann daher dadurch erhalten werden, wenn man die bei der Reduktion entstehenden löslichen Salze durch Wasser oder Säuren auslaugt. *Op.*

W. Dittenberger und R. Dietz. Über das elektrolytische Verhalten des Platinchlorids vergl. diesen JB., S. 559. *Bdl.*

W. Hittorf und H. Salkowski. Über eine merkwürdige Klasse unorganischer Säuren und ihr elektrolytisches Verhalten [3]). — Hittorf hatte früher aus den Beobachtungen bei der Elektrolyse von Kaliumplatinchlorid geschlossen, daß Gold- und Platinchlorid, wenn sie in wässeriger, salzsäurefreier Lösung existieren würden, nicht leitend wären. Inzwischen hat Jul. Thomsen Goldchlorid, Jörgensen Platinchlorid in salzsäurefreier Lösung erhalten. Letzterer erhielt Kristalle der Formel $PtCl_4 + 5H_2O$ und ein Silbersalz der Formel $Ag_2PtCl_4O + H_2O$. Kohlrausch fand bei der Elektrolyse der ersteren Verbindung, daß Sauerstoff an der Anode, Platinchlorür, später Platin an der Kathode ent-

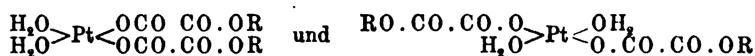
[1]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 47, 356—358 nach Chem. Centr. 70, II, 539. — [2]) Patentbl. 20, 576. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 546—555.

steht, welches der Einwirkung des zuerst entstandenen Wasserstoffs sein Entstehen verdankt. Den Schlußstein zu der Folgerung, daß sich die Ionen H_2 und $PtCl_4O$ bilden, schaffen Verfasser, nachdem sie die Resultate der früheren Forscher bestätigen, dadurch, daß sie nachweisen, daß das Verhältnis von Pt zu Cl_4 an der Kathode sich durch die Elektrolyse nicht ändert und die Überführungszahl für $PtCl_4O$ in zwei verschiedenen Versuchen mit verschiedener Konzentration 0,146 und 0,126 beträgt. Es mußte die freie Säure der Elektrolyse ausgesetzt werden, weil bei der Neutralisation mit Kalilauge das wohl anfänglich entstehende Kaliumsalz sich unter Ausscheidung von K_2PtCl_6 zersetzte. Genau dieselben Verhältnisse walten beim *Goldchlorid* ob. Die salzsäurefreie Lösung enthält eine zweibasische Säure, H_2AuCl_3O, welche ein entsprechendes Silbersalz gibt, für welches sich nur mit Korrektion für das stets mitgerissene Silbercarbonat die Formel Ag_2AuCl_3O berechnet. Das Kalisalz ist unbeständig, die Elektrolyse der freien Säure beweist, daß Au und Cl_3 mit gleicher Geschwindigkeit wandern. Die Überführungszahl für $AuCl_3O$ ist nach drei Versuchen 0,232, 0,233, 0,227 oder für das wahrscheinlichere einwertige Ion $HAuCl_3O$ die Hälfte. Es liegen also in den Chloriden des Platins und Goldes Mittelglieder vor zwischen den eigentlichen Salzen und Elektrolyten einerseits und den sauren Chlormetallen, welche sich mit Wasser zu Salzsäure und einer Sauerstoffsäure umsetzen, andererseits. Sie sind nicht durch Wasser, wohl aber durch Alkalien hydrolysierbar. Ohne das Molekül Wasser, mit dem sie sofort in engeren Zusammenhang treten, wären sie voraussichtlich keine Elektrolyte. *Fl.*

Alfred Werner. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XIX. Mitteilung. Über Platinoxalatoverbindungen. [Experimentell bearbeitet von E. Greebe][1]). — Man hat drei Klassen von Oxalsäureverbindungen des Platins zu unterscheiden: 1. Die wirklichen platosoxalsauren Salze. 2. Die daraus unter Chloranlagerung und Übergang des zweiwertigen Platins in das vierwertige entstehenden dichloroplatioxalsauren Salze. 3. Mischsubstanzen zwischen beiden Reihen, die als Zwischenprodukte auftreten. Zu der ersten Klasse gehören nur die rein gelb gefärbten Verbindungen, die ebensogut durch Reduktion der kupferfarbigen entstehen. Es existiert allerdings daneben eine rote Modifikation, die beim Natriumsalz ganz unbeständig, beim

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 21, 377—388.

Calciumsalz aber beständig ist und sich neben geringerem Wassergehalt vielleicht auch durch sterische Verschiedenheit entsprechend den Formeln:



erklären läßt. Durch durchgreifende Chlorierung entstehen Salze der Formeln



die sich aber an der Luft schnell verändern und in die kupferfarbenen Zwischenprodukte übergehen. Diese letzteren enthalten nun merkwürdigerweise kein Chlor und werden auch durch nicht genügende Mengen rauchender Salpetersäure oder Natriumnitrit gebildet, wobei jedesmal je nach dem Oxydationsmittel verschieden gefärbte Zwischenprodukte kurze Zeit zu bemerken sind. Das Kaliumsalz entspricht der Formel $Pt_5(C_2O_4)_{10}K_8 + 12{,}5\,H_2O$. Söderbaum beschreibt ein sogenanntes saures Kaliumsalz, welches er durch Neutralisieren der freien Säure erhalten hat, mit folgender Zusammensetzung: $Pt_3(C_2O_4)_6K_5H$. Die prozentische Zusammensetzung der wasserfreien Salze berechnet sich bei beiden Formeln fast genau gleich. Sie mögen vielleicht auch identisch sein, wie sich auch durch eine theoretische Betrachtung über ihre mögliche Entstehung erklären läßt. Dargestellt und beschrieben werden folgende Salze: *Platosoxalsaures Natrium*, $Pt(C_2O_4)_2Na_2 + 4\,H_2O$; *platosoxalsaures Calcium*, $Pt(C_2O_4)_2Ca + 8\,H_2O$, *gelb*; *platosoxalsaures Calcium*, $Pt(C_2O_4)_2Ca + 4\,H_2O$, *rot*; *dichloroplatinoxalsaures Natrium*, $Pt\begin{matrix}Cl_2\\(C_2O_4)_2Na_2\end{matrix}$; *dichloroplatinoxalsaures Kalium*, $(Cl_2)Pt(C_2O_4)_2K_2 + H_2O$; *dichloroplatinoxalsaures Calcium*, $Cl_2Pt(C_2O_4)_2Ca + 6\,H_2O$; *platinplatoxalsaures Natrium*, $Pt_5.(C_2O_4)_{10}Na_8 + 20\,H_2O$; *platinplatoxalsaures Kalium*, $Pt_5(C_2O_4)_{10}K_8 + 12\,H_2O$, und die entsprechenden Verbindungen der gelben und roten Calciumsalze ohne Formelangabe. *Fl.*

M. Vèzes. Über die komplexen Salze des Platins. Oxalate und Nitrite [1]). — Aus den Platonitriten entstehen durch Einwirkung von freier Oxalsäure Platoxalate, die sich umgekehrt mit salpetrigsauren Salzen in die Nitrite zurück umsetzen. Aus den Farbenerscheinungen bei diesen Reaktionen wird die Existenz

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 143—148.

von Zwischenprodukten wahrscheinlich gemacht, die der Formel $Pt(CO_2CO_2)(NO_2)_2K_2$ entsprechen. Dieselben bilden sich auch bei Mischung gleicher Mengen Platonitrit und Platoxalat. Ebenso setzen sich Chloronitrite, $PtCl_2(NO_2)_2K_2$, mit oxalsauren Salzen zu diesen Oxalonitriten um, während aus ihnen wiederum durch Halogensalze solcher Metalle, welche unlösliche Oxalate bilden, die Chloronitrite zurückgebildet werden. *Fl.*

M. Vèzes. Über die komplexen Salze des Platins. Kaliumplatinoxalonitrit [1]). — Dieses Salz entsteht aus dem Platin, indem man Kaliumplatinchlorid direkt mit genügenden Mengen Kaliumnitrit (ein Teil der theoretisch notwendigen Menge kann durch Pottasche ersetzt werden) in das Kaliumplatonitrit und dieses mit Oxalsäure in das Oxalonitrit verwandelt. Es ist in kaltem Wasser ungleich schwerer löslich als in warmem, daher leicht in lichtgelben, prismatischen Kristallen zu erhalten, die M. Goguel beschreibt. Seine Formel ist $Pt(CO_2CO_2)(NO_2)_2K_2 + H_2O$, wie sechs Analysenserien beweisen. Derselben Formel entsprechen auch die im vorstehenden Referat erwähnten Zwischenprodukte, welche nach ihrer Entstehung bereits für Oxalonitrite angesehen wurden. Das *Kaliumplatinoxalonitrit* verliert erst bei 110° und äußerst langsam sein Kristallwasser und beginnt sich erst oberhalb 240° zu zersetzen, wobei es schließlich nach der Formel $Pt(CO_2CO_2)(NO_2)_2K_2 = Pt + 2NO_2K + 2CO_2$ zerfällt. Die leichte Entstehung, Reinigung durch Umkristallisation gemäß der so verschiedenen Löslichkeit in warmem und kaltem Wasser und der Zerfall unter Bildung metallischen Platins neben leicht auszuwaschendem Kaliumnitrit, geben dem Salz für die Trennung des Platins von verwandten Elementen große Bedeutung. *Fl.*

A. Werner. Über Äthylendiamin- und Propylendiaminverbindungen des Platins vergl. diesen JB., S. 311. *Bdl.*

C. M. Jörgensen. Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. — Behandelt hauptsächlich komplexe Platinverbindungen; vergl. diesen JB., S. 302. *Bdl.*

Paul Bergsoe. Baryumplatincyanür und iridiumfreies Platin [2]). — Von Litton und Schneidermann wird (Ann. Chem. Pharm. 42, 316) ein schwer lösliches Doppelsalz zwischen Platinsulfit und Baryumsulfit beschrieben. Dasselbe bildet sich aber auch ganz leicht, wenn man Platinchlorwasserstoffsäure unter Zufügung von

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 481—487. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 318—326.

Baryumhydroxyd mit schwefliger Säure bis zur Farblosigkeit reduziert. Dieses Doppelsalz ist in Baryumcyanidlösung leicht löslich unter Bildung von Baryumplatincyanür. Beide Reaktionen lassen sich zusammenziehen und man erhält sehr leicht aus Platinchlorwasserstoffsäure, Blausäure, Baryumhydroxyd und schwefliger Säure das im warmen Wasser leicht lösliche Baryumplatincyanür, das aus der entstandenen Baryumchloridlösung in der Kälte gut auskristallisiert. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ. Die zugrundeliegenden Gleichungen lauten: 1. $H_2PtCl_6 + 7Ba(OH)_2 + 5SO_2 = Pt(SO_3)3BaSO_3 + BaSO_4 + 3BaCl_2 + 8H_2O$; 2. $PtSO_3 3BaSO_3 + 2Ba(NC)_2 = BaPt(NC)_4 + 4BaSO_3$; 3. $H_2PtCl_6 + 4HNC + 5Ba(OH)_2 + SO_2 = BaPt(NC)_4 + 3BaCl_2 + BaSO_4 + 8H_2O$. Dieses Doppelsalz ist in kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich als das entsprechende Iridiumsalz, wodurch letzteres aus Mischungen leicht — schon in der vierten Mutterlauge sind kaum noch Spuren — zu entfernen ist. Bei einem Versuche, in dem zu 40 g Platin 0,25 g Iridium zugesetzt wurde, erhielt man 0,27 g Iridium (also war das verwendete Platin selbst nicht ganz rein) und 30 g ganz reines, iridiumfreies Platin (der Rest ist in den Mutterlaugen und dem Baryumsulfatniederschlage). Der Prozentsatz von 75 ist aber bei keinem anderen Reinigungsverfahren zu erreichen. *Fl.*

John M. Davison. Platin und Iridium im Meteoreisen[1]). — Verfasser fand in 608,6 g Meteoreisen aus Coahuila 0,014 g Platin und 0,0015 g eines schwarzen Pulvers, voraussichtlich Iridium. *Fl.*

E. Leidié. Reinigung des Iridiums[2]). — Das unreine Metall wird durch Zusammenschmelzen mit Chlornatrium und Einwirkung trockenen Chlorgases in das Chlorid übergeführt. Die Lösung wird durch Natriumnitrit neutralisiert und durch Soda schwach alkalisch gemacht. Hierdurch werden Blei und Eisen als Hydroxyde, Gold metallisch niedergeschlagen, während Ruthenium, Rhodium und Iridium als Doppelnitrite zurückbleiben, Osmium als Osmiat. Ruthenium und Osmium werden als flüchtige Peroxyde abdestilliert. Die Überführung in die Peroxyde wird durch Soda und Chlorgas bewirkt, wodurch Iridium und Rhodium in Doppelchloride verwandelt werden. Nach Entfernung des überschüssigen Kochsalzes wird durch drei- bis vierstündige Einwirkung eines trockenen Chlorstromes das Rhodiumdoppelsalz gesprengt und Rhodiumchlorid,

---

[1]) Sill. Am. J. 7, 4. — [2]) Compt. rend. 129, 214—215; J. Pharm. Chim. 10, 163—165.

Rh_2Cl_6, bleibt in Wasser unlöslich zurück, während das Iridiumdoppelsalz, $IrCl_4 2NaCl$, in Lösung geht, aus der es als Ammoniumiridiumchlorid rein ausgefällt werden kann. *Fl.*

Arthur Rosenheim und Edward A. Sasserath. Zur Kenntnis des Osmiums[1]. — Die Verbindungen des Osmiums, welche der Osmiumsäure bezüglich der Oxydationsstufe entsprechen, ließen sich bisher nur sehr schwer darstellen. Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf stark alkalische Lösungen von Überosmiumsäure gelingt es leicht. *Schwefligosmiumsaures Natrium* entspricht der Formel $3Na_2O OsO_3 4SO_2 + 5H_2O$, ist ein brauner Kristallbrei, trocken sehr beständig, in Lösung leicht zersetzlich, daher nicht umzukristallisieren, gibt mit Baryum- und Silbersalzen entsprechende Niederschläge. *Schwefligosmiumsaures Kalium* hat eine kompliziertere und von den Versuchsbedingungen in bisher noch nicht präzisierter Weise abhängige Zusammensetzung. Am öftesten erhielt man die Formel $7K_2O 4OsO_3 10SO_2$ mit 0 oder 3 oder 7 Mol. Wasser. Das Natriumsalz ließ sich als eine komplexe Verbindung der Strukturformel $\frac{NaO}{NaO}{>}Os{<}(SO_3Na)_4 + 5H_2O$ entsprechend den schwefligmolybdänsauren Salzen auffassen. Das Kaliumsalz müßte sich von einem Kaliumbiosmiat, $K_2Os_2O_7$, ableiten und der Formel $\frac{KO}{KO}{>}Os_2\left\{\begin{matrix}(OH_5)\\(SO_3K)_5\end{matrix}\right.$ entsprechen. Die Formel würde auch die viel geringere Beständigkeit des Kaliumsalzes erklären. Beide Verbindungen reagieren sehr leicht und sind, da sie selbst quantitativ entstehen und sich ebenso umsetzen, am besten zur Darstellung von Verbindungen des vierwertigen Osmiums zu verwenden. Am besten wird schwefligosmiumsaures Natrium in einem Becherglase mit einem starken Überschuß von rauchender Salzsäure von 1,19 spez. Gew. gekocht. Es entweicht Schwefeldioxyd und entsteht Kochsalz, von welchem das *Natriumosmiumchlorid*, $Na_2OsCl_6 + 2H_2O$, durch Alkohol getrennt wird. *Kaliumosmiumchlorid*, *Ammoniumosmiumchlorid* entstehen durch Umsetzung, *Natriumosmiumbromid* und die entsprechenden anderen Metallsalze in ganz ähnlicher Weise. Bei Verwendung von Jodwasserstoff entsteht jedoch Osmiumtetrajodid, OsJ_4, in sehr geringer Menge; durch Fluorwasserstoff *Osmiumdioxydhydrat*, $OsO_2 + 4H_2O$. Bei einem Vorversuche zur Darstellung des Natriumosmiumchlorids mittels gasförmiger Salzsäure wurden kupferfarbige Blättchen erhalten, welche offenbar noch Natriumbisulfit enthielten. Wurden

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 21, 122—144.

von den Analysenwerten die Natriummengen, welche den gefundenen Schwefligsäurewerten entsprachen, abgezogen, so stimmte der Rest auf die Verbindung *Natriumosmiumhexachlorid*, Na_6OsCl_{12}. Durch Umsetzung mit Chlorkalium entstand wieder K_2OsCl_6. Durch Einwirkung von Alkalisulfitlösungen auf schwefligosmiumsaure Salze, sowie durch Behandlung der osmiumhalogenwasserstoffsauren Salze mit Alkalisulfit und Bisulfitlösungen werden schön kristallisierte Verbindungen erhalten, die etwa den Birnbaumschen Platinverbindungen entsprechen. Ebenso wie letztere von Michaelis als Wasserstoffplatinchlorürsalze angesehen werden, in denen die Chloratome durch Sulfogruppen SO_3R ersetzt sind, leiten sich die entsprechenden Osmiumverbindungen von den Osmiumchloridsalzen ab. Zur Erklärung der durch die höhere Wertigkeit des Osmiums noch komplizierteren Zusammensetzung muß man die Wernersche Koordinationslehre heranziehen. Die bisher noch lückenhaften Beobachtungen des Verfassers werden in folgende provisorische Tabelle zusammengezogen:

Bei Behandlung von	Mit Alkalibisulfit in der Hitze wurden erhalten	Mit Alkalibisulfit in der Kälte wurden erhalten	Mit neutralem Alkalisulfit wurden erhalten
Natriumosmiumchlorid	$Os(SO_3)_6Na_8 + 8H_2O$	—	$\left[Os\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{(SO_3)_5}\right]Na_7 + 6H_2O$
Schwefligosmiumsaurem Natrium	$\left[Os\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2O}{(SO_3)_5}\right]Na_6 + 4H_2O$	$[Os(SO_3)_6]Na_8 + 3H_2O$	$[O=Os(SO_3)_4]Na_6 + 3H_2O$
Kaliumosmiumchlorid	$[Os(SO_3)_6]K_6H_2 + 2H_2O$	—	$\left[Os\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2O}{(SO_3)_5}\right]K_6 + 4H_2O$
Schwefligosmiumsaurem Kalium	$[Os(SO_3)_6]K_6H_2 + 2H_2O$	$\left[Os_2\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2O}{(SO_3)_{11}}\right]K_{11}H_3 + 5H_2O$	—

Fl.

Ot. Sulc. Die Verflüchtigung des Osmiums als OsO_4 im Luft- oder Sauerstoffstrome[1]). — Durch eine Reihe systematischer Versuche wird nachgewiesen, daß sich Osmium im Luftstrome von etwas unter 212° an, im Sauerstoffstrome von einer Temperatur zwischen 155 und 170° an zu verflüchtigen beginnt, während nach des Verfassers Kenntnis die unteren Grenzzahlen bisher viel höher angenommen wurden. *Fl.*

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **19**, 332—334.